



HAL
open science

Propriétés métallurgiques et mécaniques de nouvelles nuances d'aciers nano-renforcées à changement de phases comportant de la ferrite non transformée

Anthony Durand

► **To cite this version:**

Anthony Durand. Propriétés métallurgiques et mécaniques de nouvelles nuances d'aciers nano-renforcées à changement de phases comportant de la ferrite non transformée. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASF047 . tel-03519627

HAL Id: tel-03519627

<https://theses.hal.science/tel-03519627v1>

Submitted on 10 Jan 2022

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.

Propriétés métallurgiques et mécaniques
de nouvelles nuances d'aciers nano-
renforcés à changement de phases
comportant de la ferrite non transformée

*Metallurgical and mechanical properties of new ODS steel grades with
phase transformation and containing untransformed ferrite*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

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

Spécialité de doctorat : Chimie

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de chimie moléculaire et des
matériaux d'Orsay, 91405, Orsay, France

Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 6 décembre 2021, par

Anthony DURAND

Composition du Jury

Denis DELAGNES

Professeur, IMT Mines Albi-Carmaux

Président

Alexis DESCHAMPS

Professeur, Université Grenoble Alpes

Rapporteur & Examineur

Julien ZOLLINGER

Maitre de Conférence (HDR), Université de Lorraine

Rapporteur & Examineur

Sophie BERVEILLER

Maitre de conférence (HDR), LEM3 Metz

Examinatrice

Direction de la thèse

Thierry BAUDIN

Directeur de recherche CNRS, Université Paris-Saclay

Directeur de thèse

Roland LOGÉ

Professeur, EPFL

Co-Directeur de thèse

Denis SORNIN

Ingénieur de recherche, CEA Paris-Saclay

Co-Encadrant

Yann de CARLAN

Ingénieur de recherche, CEA Paris-Saclay

Co-Encadrant

Anne-Laure ROUFFIÉ

Ingénieure de recherche, Safran

Invitée

« Sagesse n'entre pas en âme malveillante
et que science sans conscience n'est que
ruine de l'âme. »
François Rabelais, *Pantagruel*, 1532.

« Bien sûr qu'il nous arrive de penser sur
le vélo ! Il n'y a pas d'heure ni de lieu
pour penser. La pensée intrigue toutes
choses. Je dirais même plus : le vélo aide à
penser. »
Guillaume Martin, *Socrate à vélo*, 2019.

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mes encadrants de thèse pour m'avoir guidé et fait confiance. En premier lieu, Denis Sornin pour la qualité et la pertinence de ses conseils tout au long de ces trois années mais aussi pour son abnégation. Que ce soit Thierry Baudin ou Roland Logé, mes directeurs de thèse, j'ai apprécié votre soutien, vos conseils et la qualité des échanges scientifiques que nous avons pu avoir. Enfin, je préfère retenir le sens critique de Yann de Carlan qui m'aura permis d'améliorer sans cesse ma production scientifique.

Pour leur accueil au sein du laboratoire LTME_x, je remercie Cédric Sauder et Christophe Lorrette. Tous deux auront su m'apporter leur aide pour que ma thèse se déroule dans les meilleures conditions. La bonne conduite de ces travaux n'aurait pu se faire sans le soutien du projet MATNA, pour ces raisons je remercie Caroline Bisor et Laëtitia Nicolas.

Sans eux il n'y aurait eu aucun matériau élaboré ou transformé, milles mercis à Eric Bouravong, Frédéric Bondiguel, David Soumet et Marc Ronfard-Haret. Je me dois de particulièrement remercier Frédéric pour ses calembours, son expertise des assises à trois pieds mais surtout pour avoir dompté la presse à filer. Je remercie Nicolas Lochet pour ses traitements thermiques toujours plus précis et pour nos longues discussions sports mécaniques et meeting aérien.

A l'ICMMO, je ne remercierai jamais assez François Brisset pour les analyses EBSD. Aussi, la première observation en DRX à haute température de la ferrite non transformée a été obtenue grâce à l'aide de Romuald Saint Martin, pour cela je le remercie.

L'analyse SAXS des nano-précipités n'aura pas été de tout repos, elle aurait été impossible sans l'aide précieuse de Gabriel Spartacus. Sans l'expertise d'Olivier Taché aucune mesure au LIONS à Saclay n'aurait été envisageable. Pour toutes ces raisons je vous suis reconnaissant et je souhaite vous remercier.

Leur contribution a été déterminante dans mes travaux de thèse, pour la qualité de leur mesures DRX je tenais à remercier Ludovic Delbes et Benoît Baptiste à l'IPMC.

Au LA2M, je tiens à remercier Thomas Guilbert pour son aide en dilatométrie et en DSC et que j'ai sollicité de nombres fois pour « une dernière manip ». Pour m'avoir formé en EBSD et m'avoir apporté à de nombreuses reprises son aide en métallographie, j'adresse mes remerciements à Elodie Rouesne.

Trois ans de fluage en cumulé, impensable sans l'énergie de Véronique Lezaud-Chaillioux et celle de Florent Lefèbvre, un grand merci.

Pour toutes nos riches discussions scientifiques sur les ODS mais aussi à propos de Renault assistance, je remercie Laurent Chaffron.

Je me rappellerai longtemps de ces lundi matins endiablés face aux résultats MPG, des courses de karting et de tous les autres bons moments de convivialité. Pour tous ces bons moments passés au LTMEEx je remercie James Braun, Pierre-François Giroux, Patrick Olier et l'ensemble du labo. Peut-être ne devrais-je pas remercier tous ceux qui doutent de l'existence des dunes dunkerquoises, ajoutent un steak dans le burger végétarien ou mettent des bananes dans les gâteaux... ?

J'exprime de chaleureux remerciements à Stéphane Lebras, qui aura suivi de très près l'ensemble de mes déboires et avec lequel j'ai adoré défaire et refaire le monde. Expert en sécurité, il aura pleinement contribué au développement des masques de protection dernière génération.

Que serait la thèse sans eux ? Je remercie l'ensemble des stagiaires et doctorants avec qui j'ai passé de très bons moments.

Tout d'abord, les plus anciens, Emilien Curtet, Elodie Vasquez et Léna Roumiguier, qui m'auront fourni les clefs essentielles au bon déroulement de la thèse.

A mes contemporains, je vous remercie pour vos soutiens de tous les instants. Tanguy Manescau, celui qui aura été mon compère de galère, réparateur en tout genre des appareils de métal ; Louis Lemarquis dont la minutieuse découpe des feuilles de salade me surprendra toujours ; Guillaume Josserand pour toutes nos discussions mémorables ; Edouard De Sonis fabricant de vinaigre à ses heures perdues et Claire Morel spécialiste du pot d'arrivée deux ans après (j'espère qu'il y aura un pot de thèse). Nos croustillantes et délicieuses discussions sans fin du vendredi soir vont me manquer !

Aux plus jeunes je souhaite beaucoup de courage pour surmonter les embûches de ce parcours. Sans oublier mon expert typographique Freddy Salliot, contributeur plus que visible dans ces travaux de thèse, je te remercie et te souhaite bonne chance pour la seconde moitié de thèse.

J'ai eu la chance de participer à l'encadrement de Laurène Collinet qui a réalisé son stage de fin d'études en support à ma thèse, mille mercis pour la qualité des résultats obtenus.

Sans eux je n'aurais pu profiter de ces sas de décompression, je tiens à remercier mes amis. En particulier, Antoine Débarre et Romain Lamotte pour, entre autres, nos soirées ligue des champions ; mais aussi, Valentin Lechner, Constance Laure, Manon Monchatre et Freddy Salliot (encore lui !), je ne suis pas peu fier de vous avoir fait découvrir le désormais traditionnel SaN¹ ; et enfin la « conv du spam des cancers gentils ».

¹A l'heure actuelle et dans le monde entier, seul Stéphane Lebras n'a pas apprécié cette spécialité culinaire orcéenne

Sans Jamy, Fred, Sabine, Marcel et la petite voix, je n'aurais probablement jamais fait de sciences, comme bon nombre de ma génération, je les remercie de m'avoir transmis leur fibre pour les sciences.

Pour terminer, je voudrais remercier ma famille qui m'aura soutenu pendant toute ces longues années. Ma sœur et mon frère et surtout mes parents qui m'auront permis, même dans les moments les plus durs, d'atteindre mes objectifs.

De par leur grandeur et la passion qu'elles me procurent, je voulais aussi remercier ces formidables animaux que sont les Girafes.

Acronymes

ASTRID	Advanced Sodium Fast Reactor for Industrial Demonstration
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
CIC	Compaction Isostatique à Chaud
CC	Cubique Centrée
CFC	Cubique à Faces Centrées
DRX	Diffraction des rayons X
DXPA	Diffusion des Rayons X aux Petits Angles
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EBSD	Electron BackScatter Diffraction
ED	Extrusion Direction
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
GIF	Forum international de la génération IV
HIP	Hot Isostatic Pressing
IPF	Inverse Pole Figure
IQ	Indice de Qualité
JAEA	Japan Atomic Energy Agency
LA2M	Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux
LMP	Larson Miller Parameter
LTME _x	Laboratoire de Technologie des Matériaux Extrêmes
MATNA	Matériaux sodium
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique en Transmission
NT	(ferrite) Non transformée
ODS	Oxide Dispersive Strengthened
OSI	Orowan Stress Indicator
RAFM	Reduced Activation Ferritic-Martensitic
RNR-Na	Réacteur à Neutrons Rapides à caloporteur sodium
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SFR	Sodium-cooled Fast Reactor
SLD	Scattering Length Density
SPS	Spark Plasma Sintering
SRMA	Service de Recherches de Métallurgie Appliquée
TRC	Temps Refroidissement Continu
TT	Traitement Thermique
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy

Introduction

La demande mondiale en électricité a doublé en seulement vingt ans¹, de nouveaux besoins poussent les êtres humains à produire toujours plus. De plus, les exigences climatiques elles, sont toujours loin d'être satisfaites. Le dérèglement climatique semble inéluctable et les enjeux sont de le contenir et non plus de l'empêcher comme cela était encore possible dans les années 1980. L'urgence est de contenir les émissions de gaz à effet de serres puisque les climatologues alertent sur le rôle de ces gaz considérés comme les principaux responsables du dérèglement climatique.

Quels que soient les *scenarii* du dérèglement climatique envisagés par les experts internationaux, le mix énergétique, renouvelable, nucléaire et biomasse, pour satisfaire les besoins en électricité et contenir le réchauffement à $1,5^{\circ}\text{C}$, est quasiment inévitable². La sobriété énergétique n'est pas à exclure et est traduite dans un scénario du GIEC². Comme le résume parfaitement Henri Waisman « Il n'y aura pas de solutions simples »³. La solution viendra sans doute de l'effort coordonné des scientifiques qui permettront un mix énergétique durable et fiable, c'est-à-dire un socle d'énergies renouvelables dont la modulation et la prévision seront améliorées, notamment à partir de modèles météo précis. Ce socle sera complété par d'autres moyens davantage pilotables comme le nucléaire dont les performances et la sûreté seront encore renforcées. Face aux enjeux énergétiques, Pierre Papon, ancien directeur du CNRS, pose légitimement la question suivante : « Energies : la science peut-elle changer la donne ? »⁴.

Dans l'optique de fournir de nouvelles technologies de réacteurs nucléaires, le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives propose des axes de recherche pour lever certains verrous technologiques. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans ce schéma de développement de nouveaux réacteurs nucléaires. Hébergés au sein du projet Matériaux Sodium (MATNA) au CEA, ces travaux œuvrent dans la recherche de nouveaux matériaux pour les réacteurs de la génération IV. Les matériaux de cœur sont parmi les matériaux les plus sollicités au sein d'un réacteur nucléaire, que ce soit par le flux d'irradiation ou les contraintes thermomécaniques. La génération IV impose des contraintes d'irradiation plus importantes que les générations précédentes ce qui nécessite l'emploi de nouveaux matériaux. Ce besoin provient du fait que malgré les voies d'amélioration, les matériaux de référence pour les réacteurs à neutrons rapides et refroidi au sodium (RNR-Na), les aciers austénitiques, ne peuvent subir un flux d'irradiation supérieur à la centaine de dpa (déplacement par atome, traduisant l'effet de l'irradiation sur les matériaux). Face à la double problématique de fluage et de gonflement sous irradiation, les aciers ODS, c'est-à-dire renforcés par une dispersion de nano-oxydes sont de très bons candidats. Dans le cadre de cette thèse, ce sont les

¹ Agence Internationale de l'Energie, <https://www.iea.org>

² Rapport spécial du GIEC, *Réchauffement planétaire de $1,5^{\circ}\text{C}$* , 2018 (mis à jour en 2019).

³ Henri Waisman est membre du GIEC et auteur principal du Rapport spécial².

⁴ P. Papon, *Bref récit du futur: prospective 2050, science et société*, Paris : Albin Michel, 2012.

propriétés en terme de résistance au fluage thermique qui sont étudiées. Deux familles d'aciers ODS sont traditionnellement élaborées : l'une qualifiée de martensitique car présentant un changement de phases allotropiques au voisinage de 850°C et l'autre ferritique car conservant la même phase allotropique selon la température. Ces deux familles ont des propriétés très différentes. En effet, il est usuel de présenter les nuances ferritiques comme d'excellents matériaux vis-à-vis du fluage thermique ou de l'irradiation. Néanmoins, ces nuances sont assez délicates à mettre sous forme de tubes de gainage du combustible en raison de leur faible ductilité. Au contraire, les nuances martensitiques sont réputées pour leur facile mise en forme, notamment grâce au changement de phases, mais sont moins résistantes en fluage que les nuances ferritiques.

Ainsi, ces travaux de thèse s'intéressent aux problématiques de fluage thermique et de mise en forme des matériaux de cœur des futurs RNR-Na, notamment en cherchant à élaborer des aciers ODS martensitiques dont une partie reste ferritique malgré le changement de phases. L'objectif sous-jacent est d'essayer de tirer profit des points forts à la fois des nuances ferritiques et des nuances martensitiques⁵.

Cette brève mise en contexte est complétée par un état de l'art au [Chapitre I](#). Au-delà de ce chapitre, la thèse s'articule en six chapitres. Une vue d'ensemble de ces chapitres est proposée par la suite.

⁵ S. Ukai et al., *High-temperature strength characterization of advanced 9Cr-ODS ferritic steels*, Materials Science and Engineering: A, 2009, Vol. 510-511, p. 115-120.

Vue d'ensemble de la thèse

Les travaux de thèse sont présentés suivant une architecture de six chapitres. Les principaux aspects de chacun des chapitres sont décrits ici.

Chapitre I : Le contexte du développement des techniques nucléaires y sera détaillé, notamment le développement de la génération IV. Viendra ensuite, un état de l'art relatif aux aciers ODS. La présentation de ces matériaux sera faite en partant de leur élaboration avec des procédés dits « conventionnels » jusqu'à leurs propriétés microstructurales en passant par leur classification. Les principaux mécanismes de renforcement des métaux vis-à-vis des propriétés de fluage seront documentés, dans l'optique de cerner les plus prépondérants au sein des aciers ODS. Pour terminer cet état de l'art, un paragraphe sera consacré à la mise en forme par déformation à froid.

Chapitre II : Le lecteur trouvera au sein de ce chapitre les principales clefs relatives à l'élaboration des matériaux de cette thèse, depuis leur état pulvérulent jusqu'au prélèvement des éprouvettes expérimentales au cœur des massifs consolidés. Les techniques expérimentales utilisées seront présentées. Les principaux paramètres employés seront alors indiqués. Enfin, ce chapitre fournira un récapitulatif des dénominations des matériaux de cette étude et précisera les compositions chimiques élémentaires.

Chapitre III : Ce chapitre sera l'occasion de mettre en évidence les singularités des nuances ODS élaborées au cours de cette thèse vis-à-vis du changement de phases. Notamment, deux nuances de l'étude comportant 10%*m* et 12%*m* de chrome seront étudiées. Il sera mis en évidence une phase ferritique non transformée et non prévue par les calculs d'équilibres de phases. Les observations microstructurales montreront les caractéristiques propres de la ferrite non transformée par rapport au reste du matériau qui change de phases. Pour terminer, une discussion à propos du rôle de la composition chimique locale sur l'équilibre des phases à haute température sera proposée.

Chapitre IV : En prolongeant les discussions entamées au [Chapitre III.](#), l'objectif sera alors d'étudier la stabilité de la ferrite non transformée. Elle sera étudiée sous l'angle du temps de traitement à 1050°C puis sous celui de la température de traitement. L'existence de la ferrite non transformée sera mise en regard des procédés de consolidation. L'évolution de la fraction de ferrite non transformée sera confrontée aux données de nano-précipitation. Ce chapitre s'achèvera avec la proposition de plusieurs *scénarii* susceptibles d'expliquer les liens apparents entre la fraction de ferrite non transformée et la distribution de la nano-précipitation dans les nuances ODS.

Chapitre V : Les principales nuances de cette étude seront éprouvées en fluage thermique dans des conditions proches de celles visées pour les réacteurs rapides refroidis au sodium. Plusieurs états métallurgiques seront testés. La contribution de la fraction de ferrite non transformée sera étudiée. Les différents mécanismes susceptibles de renforcer les matériaux vis-vis des propriétés de fluage seront analysés à partir des données microstructurales.

Chapitre VI : Dans l'optique d'élaborer des tubes de gainage, les capacités à la mise en forme de ces nouvelles nuances seront prospectées. Les nuances martensitiques sont réputées plus faciles à mettre en forme que les nuances ferritiques notamment grâce au bénéfice du changement de phases à haute température. Ce chapitre cherchera à répondre à la question de savoir si cette aptitude est toujours avérée pour les nuances martensitiques de cette thèse comportant de la ferrite non transformée.

Table des matières

Remerciements.....	1
Acronymes.....	7
Introduction.....	9
Vue d'ensemble de la thèse	11
Table des matières	15
Chapitre I. Contexte et état de l'art.....	23
I.1. Contexte du développement	23
I.1.1. Génération IV : concepts.....	23
I.1.2. Les performances attendues des matériaux.....	24
I.2. Les aciers ODS.....	28
I.2.1. Elaboration	29
I.2.2. Classification.....	31
I.2.3. Microstructure des aciers ODS	35
I.3. Les ODS martensitiques	39
I.3.1. Le changement de phases des ODS martensitiques	39
I.3.2. Les ODS martensitiques à ferrite non transformée.....	39
I.4. Propriétés mécaniques de fluage.....	44
I.4.1. Généralités sur le fluage	44
I.4.2. Régimes de fluage.....	46
I.4.2.1. Le fluage diffusionnel.....	46
I.4.2.2. Le fluage dislocationnel	48
I.4.2.3. Evolution de la microstructure	49
I.4.3. Mécanismes de durcissement au fluage	49
I.4.4. Les essais de fluage sur les aciers ODS	55
I.5. Mise en forme.....	61
Conclusion du Chapitre I.....	65
Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales.....	69
II.1. Le procédé d'élaboration des nuances ODS.....	69
II.1.1. La préparation de la poudre.....	69
II.1.2. Les moyens de consolidation	71
II.2. Directions de prélèvement des échantillons.....	72
II.3. Les procédés de caractérisation thermo-physiques	73
II.3.1. La calorimétrie différentielle (DSC).....	74

II.3.2. La dilatométrie.....	74
II.4. Les procédés de caractérisation de la microstructure.....	76
II.4.1. La microscopie.....	76
II.4.1.1. Principe généraux.....	76
II.4.1.2. Préparation et analyses des échantillons EBSD.....	78
II.4.2. La microsonde de Castaing.....	79
II.4.3. La microscopie électronique en transmission.....	80
II.4.4. La diffraction des rayons X.....	81
II.4.5. La diffusion des rayons X.....	83
II.4.5.1. Principe de la mesure.....	83
II.4.5.2. Analyse Monte Carlo.....	87
II.5. Les essais mécaniques.....	89
II.5.1. Les essais de nano-indentation.....	89
II.5.2. Les essais de fluage.....	89
II.6. Le laminage plan.....	90
II.7. Bilan du Chapitre II.....	92
Chapitre III. Mise en évidence et caractérisation de la ferrite non transformée.....	99
III.1. Mise en évidence de la ferrite non transformée.....	100
III.2. Caractérisations de dilatométrie et de calorimétrie.....	102
III.2.1. Caractérisations du changement de phases des nuances renforcées et non renforcées.....	102
III.2.2. Quantification de la fraction de ferrite non transformée par dilatométrie.....	108
III.2.2.1. Coefficients de dilatation thermique des aciers ODS.....	108
III.2.2.2. Quantification de la fraction de ferrite non transformée.....	109
III.2.3. Quantification de la fraction de ferrite non transformée par calorimétrie.....	111
III.3. Caractérisations microscopiques.....	112
III.3.1. Microstructure de l'état α_{NT}/α'	112
III.3.2. Quantification de la ferrite non transformée par EBSD.....	114
III.3.3. Propriétés des grains de ferrite non transformée.....	118
III.4. Caractérisations par nano-indentation.....	120
III.5. Un paradoxe chimique.....	124
III.5.1. Recherche de marqueurs chimiques de la ferrite.....	125
III.5.2. Equilibres thermodynamiques locaux.....	128
III.6. Equilibre de phases à haute température des Nuances non renforcées de référence.....	136
III.7. Discussion.....	139
Conclusion du Chapitre III.....	142
Chapitre IV. Stabilité de la ferrite non transformée.....	147
IV.1. Effet du temps de maintien à 1050°C.....	147
IV.2. Effet de la température.....	149

IV.3. Effet du Prodédé de consolidation	154
IV.3.1. Consolidation par extrusion à 1050°C et 1100°C	154
IV.3.2. Consolidation par Compaction Isostatique à Chaud.....	157
IV.4. Stabilité de la nano-precipitation et stabilité de la ferrite non transformée.....	162
IV.5. Discussion.....	165
Conclusion du Chapitre IV	167
Chapitre V. Fluage des nuances martensitiques à ferrite non transformée	171
V.1. Plan de fluage	171
V.1.1. Etats métallurgiques flués	172
V.1.2. Chargements de fluage	174
V.1.3. Bilan du plan de fluage	176
V.2. Résultats expérimentaux.....	177
V.2.1. Dispersion des résultats.....	177
V.2.2. Fluage des états de référence.....	179
V.2.3. Effets des traitements thermiques	182
V.2.4. Effets de l'état métallurgique.....	184
V.2.5. Conséquences de la mise en forme par laminage.....	185
V.3. Mécanismes mis en jeu.....	186
V.3.1. Renforcements microstructuraux.....	186
V.3.2. Discussion	189
V.3.3. Endommagement : observations <i>post mortem</i>	192
V.4. Les nuances à ferrite non transformée au sein de la bibliographie	199
Conclusion du Chapitre V	202
Chapitre VI. Mise en forme des nuances martensitiques à ferrite non transformée	207
VI.1. Identification des paramètres clefs de la gamme de laminage.....	207
VI.1.1. Condition d'arrêt du laminage : écrouissage critique.....	207
VI.1.2. Choix du traitement thermique inter-passes	209
VI.1.3. Hétérogénéités de dureté.....	211
VI.2. Mise en œuvre de la gamme de laminage	213
VI.3. Vers une prévision des gammes de laminage	217
VI.4. Evolution de la ferrite non transformée à l'issue de la mise en forme.....	220
Conclusion du Chapitre VI.....	225
Conclusion et perspectives.....	227
Chapitre VII. Annexes	235
VII.1. Clefs des nuances.....	235
VII.1.1. Clefs de la nuance 9Cr ODS.....	235
VII.1.1.1. Etat brut de filage : 9BRBF	235

VII.1.1.2. Etat ferritique de référence : 9BRTH	236
VII.1.1.3. Données de SAXS.....	236
VII.1.1.4. Propriétés thermiques et microstructurales	237
VII.1.2. Clefs de la nuance 10Cr ODS	238
VII.1.2.1. Etat brut de filage : 10BRBF	238
VII.1.2.2. Etat ferritique de référence : 10BRTH	238
VII.1.2.3. Etat ferritique vieilli : 10BRTTs.....	239
VII.1.2.4. Données de SAXS.....	239
VII.1.2.5. Propriétés thermiques et microstructurales	240
VII.1.3. Clefs de la nuance 11Cr ODS	241
VII.1.3.1. Etat brut de filage : 11BRBF.....	241
VII.1.3.2. Etat ferritique de référence : 11BRTH	241
VII.1.3.3. Etat martensitique revenu : 11BRMR.....	242
VII.1.3.4. Données de SAXS.....	242
VII.1.3.5. Propriétés thermiques et microstructurales	243
VII.1.4. Clefs de la nuance 12Cr ODS	244
VII.1.4.1. Etat brut de filage : 12BRBF	244
VII.1.4.2. Etat ferritique de référence : 12BRTH	244
VII.1.4.3. Etat ferritique vieilli : 12BRTTs.....	245
VII.1.4.4. Etat ferritique laminé : 12BRTHLaTHL	245
VII.1.4.5. Données de SAXS.....	246
VII.1.4.6. Propriétés thermiques et microstructurales	246
VII.2. Etudes dialtométriques préliminaires	247
VII.2.1. Sens de prélèvement des éprouvettes de dilatométrie et vitesse de chauffe.....	247
VII.2.1.1. Effet du sens de prélèvement lors d'un chauffage lent.....	248
VII.2.1.2. Effet du sens de prélèvement lors d'un chauffage rapide.....	249
VII.2.1.3. Synthèse de l'effet du sens de prélèvement	250
VII.2.2. Effet de l'état métallurgique sur les températures de changement de phases	251
VII.2.3. Sensibilité du coefficient de dilatation thermique au chauffage	253
VII.3. Diagrammes TRC.....	255
VII.3.1. Nuance 9Cr ODS et 9Cr.....	255
VII.3.1.1. Issue de l'extrusion à chaud.....	255
VII.3.1.2. Issue de la compaction isostatique à chaud	256
VII.3.2. Nuance 10Cr ODS et 10Cr	256
VII.3.3. Nuance 11Cr ODS et 11Cr	257
VII.3.4. Nuance 12Cr ODS et 12Cr	258
VII.4. Cycle thermique de référence	259
VII.5. Comparaisons du cycle thermique de filage et de CIC	260
VII.6. Nano-précipitation : SAXS & MET	261

VII.7. Indicateur de la contrainte d'Orowan.....	263
VII.8. Codes matière SRMA	267
Références.....	269
Table des figures et tableaux.....	285

Chapitre I.

Contexte et état de l'art

« Ne prêtez pas vos livres : personne ne les rend jamais. Les seuls livres que j'ai dans ma bibliothèque sont des livres qu'on m'a prêtés. »
Anatole France.

Contenu du chapitre

I.1. Contexte du developpement	23
I.1.1. Génération IV : concepts.....	23
I.1.2. Les performances attendues des matériaux.....	24
I.2. Les aciers ODS.....	28
I.2.1. Elaboration	29
I.2.2. Classification.....	31
I.2.3. Microstructure des aciers ODS	35
I.3. Les ODS martensitiques	39
I.3.1. Le changement de phases des ODS martensitiques.....	39
I.3.2. Les ODS martensitiques à ferrite non transformée.....	39
I.4. Propriétés mécaniques de fluage.....	44
I.4.1. Généralités sur le fluage	44
I.4.2. Régimes de fluage.....	46
I.4.2.1. Le fluage diffusionnel.....	46
I.4.2.2. Le fluage dislocationnel	48
I.4.2.3. Evolution de la microstructure	49
I.4.3. Mécanismes de durcissement au fluage	49
I.4.4. Les essais de fluage sur les aciers ODS	55
I.5. Mise en forme.....	61
Conclusion du Chapitre I.....	65

Chapitre I. Contexte et état de l'art

I.1. CONTEXTE DU DEVELOPPEMENT

I.1.1. Génération IV : concepts

L'avenir de l'énergie nucléaire passera sans doute par de nouvelles générations de réacteurs plus performantes que celles employées aujourd'hui et s'inscrivant dans une démarche plus durable. Face à l'ampleur des défis, cette nouvelle génération passe par une coopération internationale. Ainsi, initié par les Etats-Unis, le Forum International Génération IV (GIF) [1] a été lancé pour répondre à plusieurs problématiques dans le but de développer de nouveaux réacteurs dont la performance et la sûreté seront encore améliorées. Cette coopération regroupe de nombreux pays européens (Belgique, France, Royaume-Uni, Suisse...) mais aussi américains (Brésil, Canada...) et asiatiques (Chine, Japon...). Cette coopération a permis de dégager huit grands objectifs à respecter pour ces réacteurs du futur. Ces grands objectifs sont [2] :

- respecter les normes d'émissions et de qualité de l'air ;
- minimiser et contrôler les déchets nucléaires ;
- présenter un cycle de vie au coût avantageux par rapport aux autres sources d'énergie ;
- rendre le risque financier comparable aux autres sources d'énergie ;
- mettre en œuvre une sécurité irréprochable ;
- justifier d'une probabilité extrêmement faible de dommage du cœur ;
- accroître la protection contre le vol de matière nucléaire et contre les actes terroristes.

Après l'analyse de plus d'une centaine de concepts de réacteurs, en prenant en compte ces objectifs il a été retenu six systèmes de réacteurs nucléaires par le GIF :

- Les réacteurs à très hautes températures (VHTR) ;
- Les réacteurs à neutrons rapides refroidis au gaz (GFR) ;
- Les réacteurs à neutrons rapides refroidis au plomb (LFR) ;
- Les réacteurs à sels fondus (MSR) ;
- Les réacteurs à eau supercritique (SCWR) ;
- Les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (SFR ou RNR-Na).

Chaque pays membre du forum a ensuite décidé, en fonction de ses intérêts et compétences, le système dans lequel il souhaitait s'impliquer. Le système SFR a été retenu dans le cadre des activités françaises du fait de son fort potentiel à recycler des déchets de haute activité tels que les actinides [3]. Son principe de fonctionnement est illustré par la [Figure I-1](#).

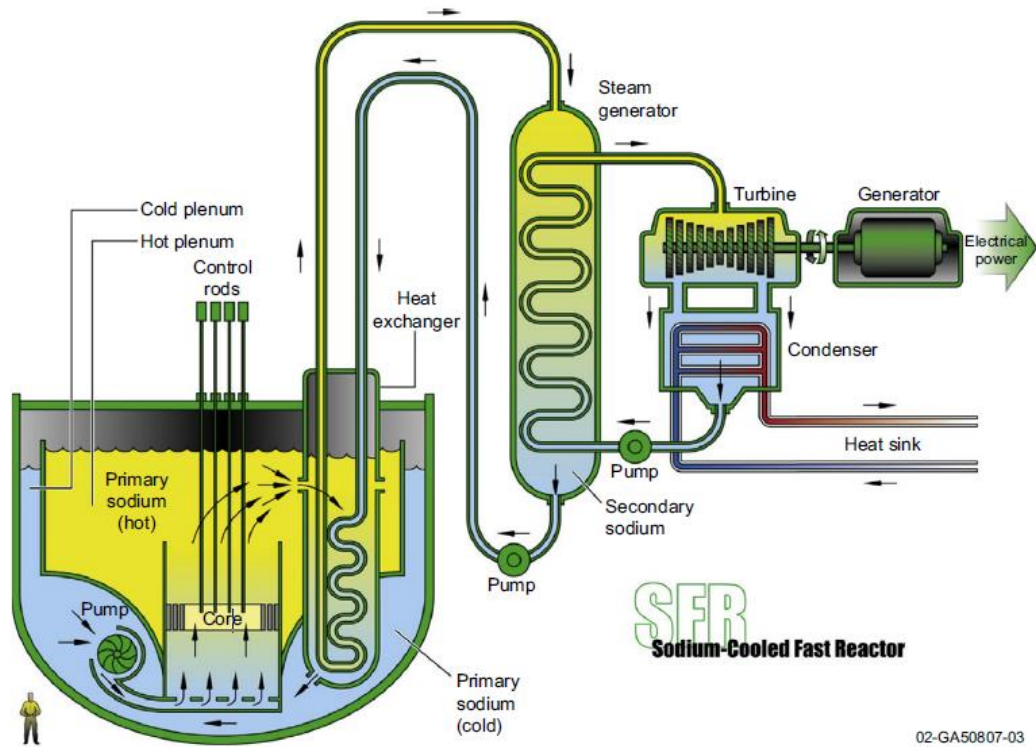


Figure I-1: Schéma du principe de fonctionnement d'un réacteur de type SFR [1].

La possibilité d'exploiter les isotopes 235 et 238 de l'uranium et non pas uniquement l'isotope 235 comme dans les réacteurs à eau pressurisée (générations II et III), fournit un autre avantage majeur. De plus, ce choix s'appuie sur l'expérience acquise par la France au travers des réacteurs expérimentaux Rapsodie, Phénix et Superphénix [4].

I.1.2. Les performances attendues des matériaux

Les réacteurs de génération IV sont, pour la plupart, à neutrons rapides contrairement aux réacteurs de génération III actuellement déployés. Le caloporteur doit être le plus transparent possible au flux neutronique afin de ne pas thermaliser les neutrons. Le cœur doit permettre de respecter quelques principes de sécurité comme une réactivité qui doit diminuer en cas d'élévation de la température ou de la vaporisation du caloporteur et il doit permettre les activités de démantèlement et de recyclage du réacteur. Parmi de nombreux choix de caloporteurs possibles, le sodium a été retenu.

Les principales caractéristiques requises pour les réacteurs de génération IV à caloporteur sodium sont regroupées dans le [Tableau I-1](#).

Contrainte	Descriptif
Thermomécanique (matériaux)	<ul style="list-style-type: none"> • Résister au fluage ; • Préserver les propriétés dimensionnelles des assemblages ; • Posséder une ductilité suffisante en fin de vie pour les opérations de maintenance ; • Permettre les opérations de démantèlement et de recyclage du combustible.
Radiative (matériaux)	<ul style="list-style-type: none"> • Résister au gonflement ; • Limiter l'activation sous irradiation.
Efficacité	<ul style="list-style-type: none"> • Fournir le même niveau que les réacteurs des générations précédentes.
Sureté	<ul style="list-style-type: none"> • Renforcer la sureté par rapport aux RNR-Na de première génération ; • Réduire les risques liés à l'affinité sodium-eau.
Coût	<ul style="list-style-type: none"> • Produire une énergie à un coût compétitif vis-à-vis des autres sources.

Tableau I-1 : Principales contraintes du cahier des charges d'un réacteur RNR-Na.

Ces principales contraintes sont très proches de celles que comporte le cahier des charges établi pour le projet ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) qui devait fournir un démonstrateur de réacteur RNR-Na et qui a été interrompu en 2018.

Cette nouvelle technologie (issue des acquis du passé) de réacteurs engendre pour les matériaux de cœur (notamment les gaines contenant le combustible), des conditions de fonctionnement plus extrêmes encore comparées aux générations II et III [4] :

- la température de fonctionnement augmentera de 350°C pour un réacteur à eau pressurisée (gén. III) à 650°C pour un RNR-Na ;
- le flux neutronique sera plus important, il passera de 100 dpa à 150 dpa tout en étant dans un environnement corrosif (transport d'espèces corrosives dans le caloporteur sodium) ;
- la résistance mécanique de 110 MPa en fin de vie du fait des gaz de fission.

Il faut noter que les conditions envisagées au cœur des nouveaux réacteurs RNR-Na sont plus sévères que celles présentes au sein de Phénix et Superphénix.

La [Figure I-2](#) présente un assemblage d'aiguilles constituant le cœur d'un RNR-Na. Le combustible se présente sous la forme de pastilles qui sont introduites dans un cylindre : l'aiguille. Un ensemble d'aiguilles est regroupé dans un tube hexagonal pour former un assemblage. Compte tenu des nouvelles sollicitations physiques plus intenses, les alliages de zirconium traditionnellement utilisés dans les réacteurs de deuxième génération ne peuvent convenir, les aciers ont alors toujours été envisagés pour les RNR-Na. L'assemblage présenté à la [Figure I-2](#) est soumis, comme cela a été listé plus haut, à un environnement de sodium liquide, un flux d'irradiation intense (pouvant atteindre 150 dpa) et aux contraintes mécaniques des gaz de fission. Il est donc nécessaire de développer un matériau qui puisse présenter des propriétés physiques susceptibles de résister aux chargements complexes et combinés de ces environnements. Si le comportement en service dimensionne en grande

partie le matériau, le contexte du forum de la génération IV stipule aussi une réduction et une gestion des déchets. Les matériaux sélectionnés devront donc répondre aux critères de retraitement des déchets. De plus, il ne faut pas oublier que le chargement des assemblages de combustible se fait dans des conditions très éloignées de celles du service, les matériaux devront donc répondre aux problématiques de fabrication et de manutention à température ambiante.

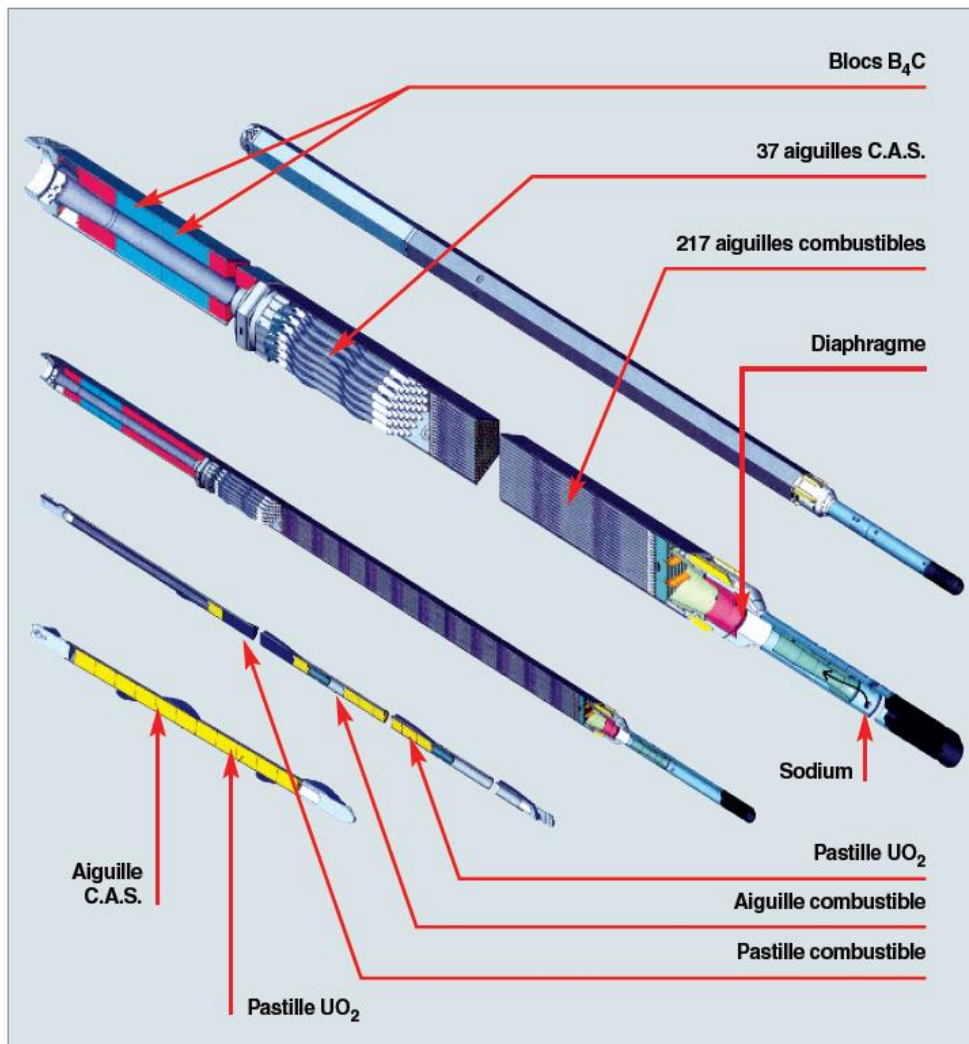


Figure I-2 : Schéma d'une aiguille et d'un assemblage du réacteur Phénix [4].

Plusieurs solutions pour les matériaux de cœur ont été envisagées afin de respecter d'une part la résistance au flux neutronique (pas ou peu de gonflement sous irradiation) et d'autre part, la tenue au fluage (peu de déformation). Dans le cadre des réacteurs Phénix et Superphénix, les matériaux de cuve ou de gainage étaient des aciers austénitiques. Néanmoins, l'exploitation de ces aciers a mis en évidence leurs limites notamment sous flux neutronique, bien que des voies d'amélioration existent [5]. Il faut rappeler que la structure cubique à faces centrées des aciers austénitiques ne favorise pas la tenue au gonflement sous irradiation. Le projet de démonstrateur de réacteur RNR-Na français ASTRID devait être équipé dans un premier temps de combustible gainé dans un acier austénitique, le 15 – 15Ti. En effet, cet acier est bien plus résistant au gonflement que des aciers

austénitiques classiques tel que le 316L [6]. Néanmoins les travaux de Boutard [7] témoignent d'une insuffisante résistance de l'acier austénitique 15 – 15Ti au-delà de 100 *dpa* et ils montrent parfaitement le potentiel des aciers ferritiques pour résister au flux neutronique. Les structures cubiques centrées comme les aciers ferritiques ou martensitiques présentent une meilleure résistance au gonflement [6,8]. La Figure I-3 montre ces différences de propriétés au gonflement suivant les types d'aciers.

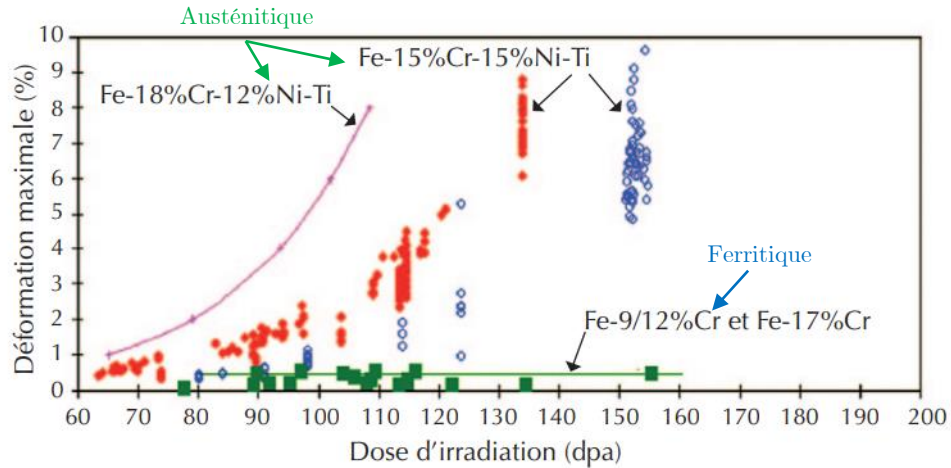


Figure I-3 : Comparaison du gonflement sous irradiation d'aciers austénitiques et ferritiques [7].

Ainsi, les aciers ferritiques (à structure cubique centrée) permettent de dépasser les 100 *dpa* qui constituent la limite pour les aciers austénitiques (cubique à faces centrées). Si les aciers ferritiques (ou martensitiques) répondent parfaitement au cahier des charges en termes de résistance au flux neutronique, il n'en est pas de même pour leurs capacités de tenue au fluage thermique. En effet, aciers austénitiques présentent de meilleures aptitudes au fluage que les aciers ferritiques. Ces comportements à hautes températures sont illustrés sur la Figure I-4 par l'acier EM12.

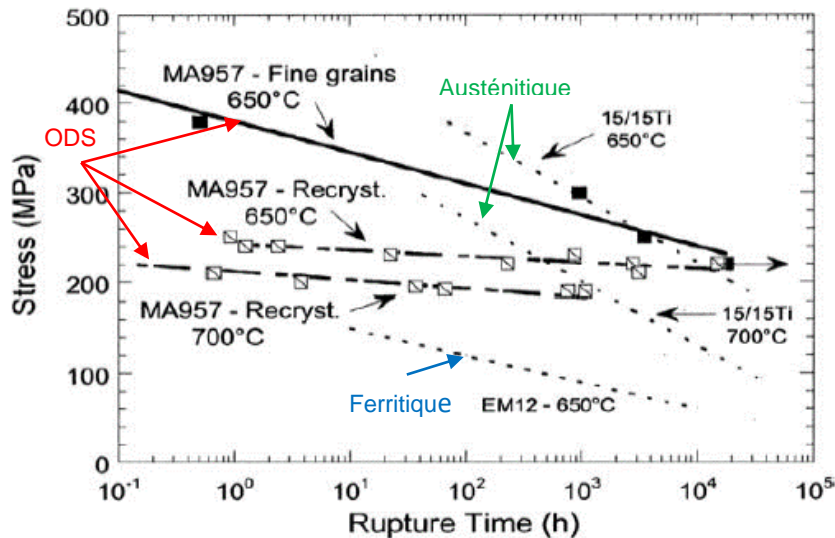


Figure I-4 : Comparaison des propriétés en fluage des aciers austénitiques, ferritiques et ODS [9].

Les aciers ferritiques ou martensitiques ne peuvent donc convenir au-delà d'une température de fonctionnement de 600°C [10]. Outre les aciers ferritiques, martensitiques et austénitiques la **Figure I-4** présente une autre catégorie d'acier : les ODS (sous la référence MA957). Ces aciers ODS (Oxide Dispersive Strengthened) semblent présenter des propriétés intermédiaires pour le fluage. La matrice est cubique centrée et renforcée par une dispersion de nano-oxydes qui confèrent aux matériaux de meilleures propriétés en fluage.

Pour atteindre des taux de combustion plus élevés, du fait du gonflement des aciers austénitiques, les aciers ODS s'imposent comme de sérieux candidats. En effet, ils sont les seuls à pouvoir atteindre des doses d'irradiation de l'ordre de 150 dpa . Une bonne maîtrise de la distribution des nano-renforts semble indispensable pour atteindre des propriétés acceptables en fluage thermique.

I.2. LES ACIERS ODS

Les aciers ODS sont nés d'une réflexion autour du renforcement des matériaux vis-à-vis d'une sollicitation mécanique à très haute température. L'idée fondatrice est d'ajouter un élément capable d'améliorer la tenue à haute température au sein d'une matrice métallique. C'est naturellement que le développement s'est effectué sur des alliages base nickel dont la vocation est de supporter des hautes températures en fonctionnement. Benjamin en 1970 est parvenu, au sein d'une matrice base nickel, à disperser des oxydes en appliquant un broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse) [11].

La difficulté à l'époque résidait dans l'obtention d'une dispersion homogène des oxydes dans la matrice, la voie de fonderie étant peu adaptée pour des raisons d'incorporation difficile. Quelques années avant que Benjamin mette au point sa technique pour disperser les oxydes dans la matrice, une autre voie était envisagée : l'oxydation interne. En effet, dès 1965 il était question d'améliorer la résistance à haute température d'un acier ferritique. C'est ainsi qu'un programme alliant l'Allemagne, la Belgique et les Pays-Bas est né au milieu des années 1960. Cette organisation est à

l'origine de la première nuance ODS base fer [12]. Néanmoins la technique d'oxydation interne ne fut pas concluante et le projet se tourna vers le broyage mécanique.

Les oxydes à disperser dans les matrices (notamment ferritiques) qui étaient candidats dans les années 1960 étaient : Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 et $ZrSiO_4$. Cependant l'homogénéité de la distribution des oxydes n'étaient pas maîtrisées. Il faudra attendre les années 1970 pour voir naître le premier acier ODS renforcé à l'yttrium, principal renfort utilisé aujourd'hui dans les travaux du CEA. Les années 1970 laissent envisager l'utilisation de ces nouveaux matériaux pour les futurs réacteurs à neutrons rapides. Néanmoins, l'accident de Tchernobyl en 1986 a stoppé le développement de ces réacteurs plus performants au profit de la sécurité des autres générations de réacteurs. Ce n'est que plus tard que le développement reprendra avec le forum de la quatrième génération (§1.1.1.), la sécurisation des réacteurs s'étant considérablement améliorée. Le développement d'une deuxième génération d'aciers ODS est alors survenue.

Le développement de ces aciers renforcés par une dispersion d'oxydes est un processus long, débuté il y a près de cinquante ans. Les moyens expérimentaux ont permis d'améliorer significativement la caractérisation et le développement de ces aciers surtout à partir de la deuxième génération d'aciers ODS dès les années 1990 [13–16]. Dans le cadre des réacteurs RNR-Na, de nombreuses études au CEA sur les aciers ODS ont été menées sur différentes gammes d'aciers (J04, J95, J05 [17], J56, J84 [18]). En ce qui concerne le fluage, aucun effet dégradant du milieu sodium n'a été observé [19]. Plus généralement les propriétés mécaniques des aciers ferritiques renforcés sont meilleures que celles des autres aciers non renforcés car la dispersion de renfort reste très stable en température et sous irradiation. En effet, les nuances non renforcées présentent une décarburation dans le sodium [20].

Les travaux sur les matériaux renforcés par dispersion d'oxydes ont franchi les frontières de l'Europe, illustrant leur potentialité. A l'échelle mondiale l'agence japonaise pour l'énergie atomique est un acteur très dynamique dans ce domaine [21–24]. Les Etats-Unis dynamisent eux aussi la recherche dans le domaine des ODS [25–29]. D'autres acteurs comme l'Inde ou la Corée du Sud prennent part aux recherches et développements sans compter les équipes qui œuvrent au sein des projets pour la fusion thermonucléaire.

I.2.1. Elaboration

Le broyage (ou mécanosynthèse) est le premier processus dans la réalisation d'un acier ODS. Cette étape nécessite de la poudre de l'alliage métallique considéré (des aciers pour la plupart du temps) et une poudre d'oxyde (dans le cadre de cette étude ce sera de l'oxyde d'yttrium). Le choix de l'oxyde d'yttrium provient de sa très grande stabilité thermique et sous irradiation [13,26,30]. L'ensemble est broyé pendant plusieurs heures, l'objectif étant de fournir une énergie suffisante pour mettre en solution les oxydes dans la matrice métallique. Les chocs conduisent à une déformation, une fracturation et des ressoudages des particules de poudre. A l'issue du broyage les oxydes d'yttrium sont dissous dans la matrice. La précipitation des nano-particules a lieu pendant le chauffage (frittage de la poudre). En présence de titane, il est communément observé que les nano-particules présentent des structures pyrochlores de type $Y_2Ti_2O_7$.

Ce broyage peut se faire à partir d'une poudre pré-alliée, brute d'atomisation ou en co-broyant des poudres élémentaires [24,31–36], la mécanosynthèse se produisant alors simultanément au broyage des poudres élémentaires. Ceci peut conduire à la réalisation d'un alliage à la chimie peu fiable [12]. Par ailleurs, il existe différents procédés de broyage plus ou moins énergétiques et donc plus ou moins efficaces du point de vue de la dissolution des renforts. Il est notamment distingué :

- broyeur planétaire : il est très énergétique et est composé de jarres disposées sur un plateau. Les jarres contiennent la poudre du matériau à broyer et des billes. Les jarres tournent sur elles même autour de leur axe tout en étant entraînées par un plateau qui tourne à grande vitesse dans le sens inverse. L'appellation de broyeur planétaire provient de ces mouvements dits « planétaires » ;
- broyeur attriteur : composé d'une cuve immobile, elle contient la poudre à broyer et des billes de broyage mais aussi un système de pales qui peut être mis en rotation. La mise en rotation de ces pales permet de faire travailler simultanément l'ensemble des billes disposées dans le broyeur contrairement au broyeur planétaire. L'énergie développée par ce système est bien supérieure à celle fournie par un dispositif planétaire. Les attriteurs doivent être refroidis car les chocs entre les billes dégagent une quantité de chaleur importante.

Il existe un grand nombre d'autres technologies de broyages, souvent bien moins efficaces que les deux technologies évoquées précédemment, notamment le broyeur à boulet. Ce dernier consiste à mettre en rotation une cuve dans laquelle se trouvent les billes et le média de broyage. A l'échelle du laboratoire, c'est un mécanisme de broyage bien moins énergétique que l'attriteur. Une cuve de diamètre très important (inadapté au laboratoire) permet aux billes de chuter d'une hauteur plus importante donc de fournir une énergie de broyage plus importante.

L'une des caractéristiques principales d'un système de broyage est l'énergie qu'il peut transmettre à la poudre. De manière générale, l'opération de broyage est une science en elle-même et elle fait l'objet d'études particulières [37]. Les paramètres de broyages peuvent conduire à des matériaux densifiés (après consolidation de la poudre) très variés. La granulométrie, la morphologie des grains de poudres mais aussi de la qualité des dissolutions jouent des rôles prépondérants.

Le broyage est donc une étape délicate notamment au niveau de la contamination des poudres traitées [38]. La maîtrise de la teneur en oxygène durant la fabrication est un élément essentiel puisqu'une trop grande quantité d'oxygène est susceptible de faire croître les oxydes et donc de détériorer la qualité de la distribution des nano-oxydes [23,39]. En dehors des frottements avec les aciers qui constituent le système, l'adsorption des gaz de broyage peut conduire à une pollution non négligeable [40]. L'attrition permet une dispersion fine et homogène des oxydes tout en réduisant le temps de broyage du fait de l'énergie fournie au média.

La spécificité des aciers ODS, par rapport aux aciers conventionnels, est donc la voie nécessaire avec laquelle la poudre est préparée : le broyage. A l'issue de cette étape la poudre dite « broyée » doit être consolidée. Pour ce faire, des techniques conventionnelles et novatrices de consolidation de poudre sont utilisées. Parmi ces techniques de densification de la poudre plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- l'extrusion à chaud ;
- la Compression Isostatique à Chaud (CIC) ;
- la compression uniaxiale ;
- le Spark Plasma Sintering (SPS) ;
- la fabrication additive.

De manière traditionnelle l'extrusion à chaud (ou filage) peut être employée. En effet, cette technique conduit à l'élaboration d'une barre ou d'une ébauche tubulaire, tout à fait adaptée à la réalisation de tubes de gainage par déformation à froid.

I.2.2. Classification

Un acier ODS, comme tous les aciers, de par sa composition chimique favorise la stabilité de certaines phases allotropiques au détriment des autres. De ce fait il est de coutume de distinguer deux grandes catégories d'aciers ODS [8] selon les compositions chimiques de la matrice :

- les nuances ferritiques ;
- les nuances martensitiques.

Au sein de la base fer, lorsque le chrome est l'élément d'alliage principal, sa teneur permet de distinguer une nuance soit ferritique soit martensitique. Le diagramme de phases fer-chrome présenté à la [Figure I-5](#) permet de visualiser la distinction entre les deux types de nuances d'aciers.

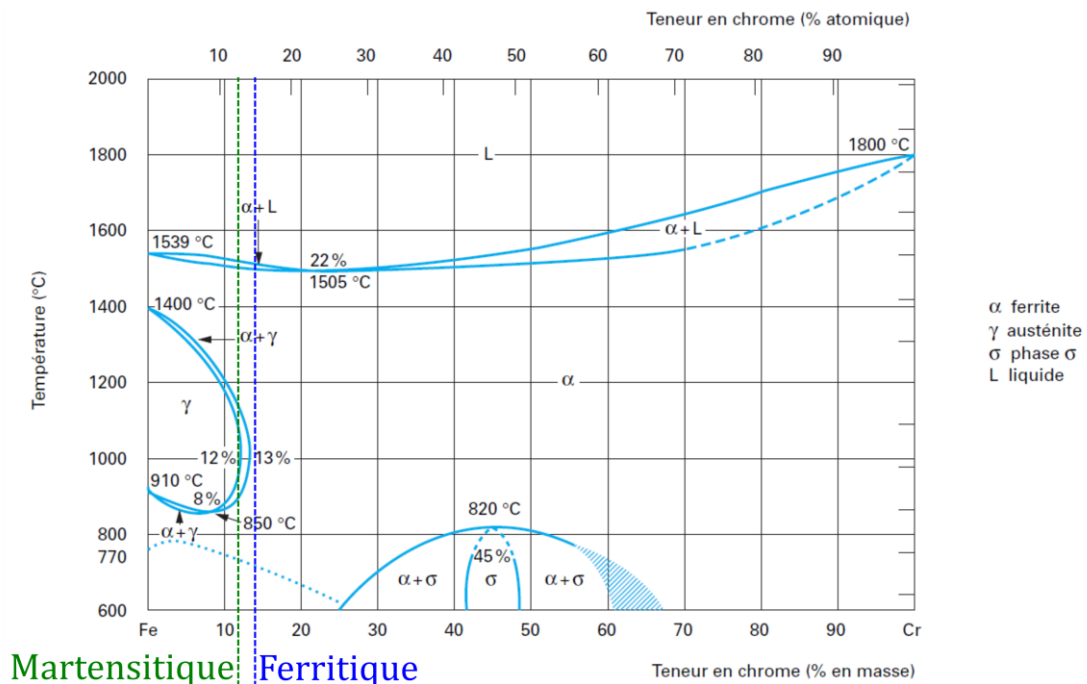


Figure I-5 : Diagramme d'équilibre des phases pour un alliage binaire Fer-Chrome [41].

Il est possible de trouver une troisième classe qui se situe à l'intersection des deux précédentes. A savoir, une matrice d'acier composée partiellement de ferrite et d'austénite à haute température (ferrito-martensitique).

Ainsi le CEA a développé de nombreux alliages d'aciers ODS soit à matrice ferritique (quantité de chrome supérieure à 12 – 13%*m*) [13,38,42], soit à matrice martensitique (quantité de chrome inférieure à 12%*m* permettant le changement de phase $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ à haute température). Enfin, une dernière catégorie à très forte quantité de chrome (supérieure à 18 – 20%*m*) peut être définie. Cette dernière est écartée du fait de l'existence de la phases σ très fragilisante [43].

Ces deux grandes familles de nuances d'aciers ODS, ferritiques et martensitiques, se voient souvent opposées en raison de leurs propriétés.

Tout d'abord vis-à-vis de l'oxydation, plus la nuance contiendra de chrome et davantage elle sera résistante aux milieux corrosifs. Ainsi, les alliages à matrice ferritiques sont préférés de ce point de vue. Par ailleurs, les aciers martensitiques présentent une transformation de phases autour des 800°C ce qui présente l'avantage de pouvoir restaurer la microstructure par des processus de traitements thermiques. Néanmoins d'un point de vue sûreté ceci pourrait être néfaste puisque le changement de phases en situation accidentelle peut affecter les propriétés mécaniques du gainage après refroidissement (obtention d'une martensite non revenue fragile). Pour cette raison, entre autres, de nombreuses études portent préférentiellement sur les aciers ODS ferritiques, bien que le développement des deux familles soit simultané.

Un acier ODS n'est pas uniquement une matrice d'acier. Dans l'optique de durcir un matériau plusieurs solutions peuvent s'offrir parmi lesquelles les matériaux durcis par des carbures ou par une dispersion d'oxydes. La dernière solution a l'avantage d'offrir une grande stabilité des propriétés des matrices durcies même à hautes températures (Figure I-6). La mécanosynthèse permet de mettre en solution solide dans l'acier l'oxyde d'yttrium et ce n'est que lors du premier chauffage de cette poudre que les nano-précipités se forment [44]. Ainsi, la dispersion de nano-oxydes peut jouer son rôle : épingler les dislocations ce qui réduit leur mouvement et donc améliore la tenue mécanique. L'ajout de fines particules dans une matrice agit en outre sur le mouvement des joints de grains. Ces derniers sont gênés par les particules, elles ancrent les joints de grains, il s'agit de l'épinglage Zener. Grâce à des modèles simples, il est possible de quantifier la force qu'exerce la particule étrangère sur le mouvement du joint de grain [45]. Il en résulte que pour que l'effet Zener soit le plus efficace il faut que la distance inter-oxyde soit la plus faible possible. Ce résultat n'est pas uniquement valable pour les dispersion d'oxyde, il reste vrai dès qu'il y a un renforcement par une dispersion quelconque [46]. L'épinglage de Zener agit notamment sur la recristallisation [47]. La nano-précipitation agit aussi sur les propriétés mécaniques par le mécanisme d'Orowan comme détaillé ultérieurement au §I.4.3.. Un enjeu majeur des aciers ODS a longtemps été d'obtenir une répartition homogène des oxydes mais aussi de minimiser leur taille dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques.

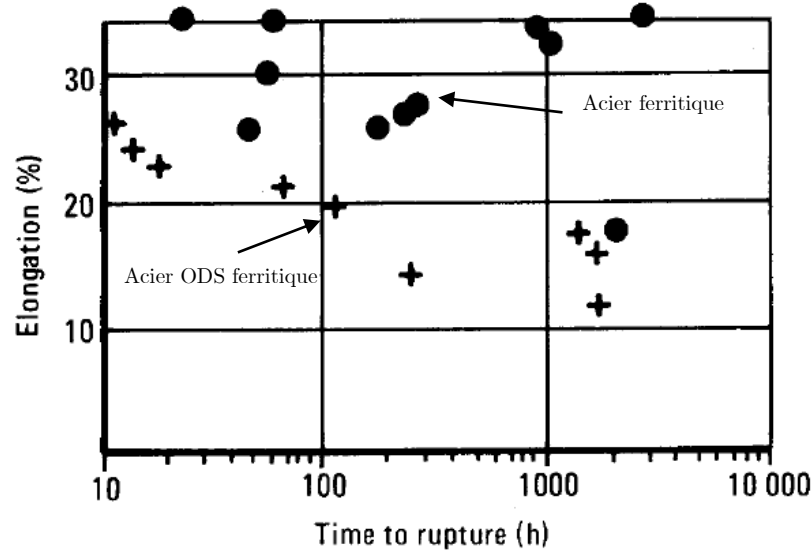


Figure I-6 : Comparaison de l'élongation à rupture au cours d'essais de fluage à 600°C pour un acier ferritique renforcé ODS et non renforcé [48].

Si la classification des nuances ferritiques et martensitiques se fait par la lecture du diagramme Fe-Cr afin de déterminer les nuances qui changent ou non de phases, les autres éléments d'alliage influencent les domaines d'existence des phases et donc la classification des nuances. Cet effet des éléments d'alliage secondaires est plus sensible pour les nuances à teneur en chrome voisines de 12%*m* car elle se situent aux frontières du domaine d'existence de la ferrite à haute température, si bien que des formules d'équivalence en chrome existent pour se rattacher au diagramme binaire Fe-Cr et ainsi prendre en compte les éléments d'alliage. Ces formules d'équivalence ne tiennent naturellement pas compte de la dispersion des nano-oxydes.

Selon les éléments d'alliages, ils favorisent le domaine d'existence de la ferrite ou de l'austénite. Il est habituel de parler de pouvoir α -*gène* (stabilisant la ferrite) ou γ -*gène* (stabilisant l'austénite) :

- Effet du chrome

Son effet principal est de rendre l'acier résistant à la corrosion. Le chrome est un élément alphagène, c'est-à-dire qu'en augmentant sa teneur, l'acier en question sera d'autant plus ferritique (vers la disparition du domaine austénitique). Ce qui comme détaillé précédemment, tend, à former les différentes catégories d'aciers ODS. A noter que des ségrégations locales de chrome sont susceptibles de favoriser une phase plutôt qu'une autre. En effet, l'augmentation locale de la quantité de chrome favorise le caractère alphagène.

- Effet du titane

L'ajout de titane produit généralement une distribution des précipités beaucoup plus fine et plus homogène dans le matériau [39,49,50]. Le titane est lui aussi un élément alphagène, son éventuelle ségrégation peut servir à identifier des zones ferritique. Néanmoins le principal rôle

dans les aciers ODS du titane est de former des précipités de type pyrochlores $Y_2Ti_2O_7$. Il peut aussi former des oxydes, des carbures ou des nitrures de titane [51].

- Effet du tungstène

L'ajout du tungstène dans la solution solide permet tout d'abord de favoriser la formation de ferrite. C'est un élément fortement alphasagène, comme le titane et le chrome sa répartition peut conduire à l'identification de phases ferritiques. La quantité ajoutée doit être maîtrisée pour d'une part, contrôler le caractère ferritique de l'acier et d'autre part, pour assurer un renforcement par solution solide de l'alliage. Les travaux de Abe mettent en évidence l'amélioration du comportement mécanique d'acier martensitique non ODS avec ajout de tungstène [52,53]. D'autres travaux montrent un renforcement dans le cadre des aciers ODS mais de manière plus limitée [54,55]. Une trop grande quantité de tungstène peut conduire à la formation de phase de Laves, surtout aux interfaces et elles peuvent fragiliser le matériau.

- Effet de l'oxygène

La maîtrise de l'oxygène est un enjeu majeur car sa teneur pilote la formation des oxydes de titane, des pyrochlores ($Y_2Ti_2O_7$) et des oxydes divers [56]. Il pourrait aussi être la cause de certaines pertes de propriétés mécaniques, notamment en favorisant la formation de carbure de titane si la quantité d'oxygène est trop faible ou la formation de précipités bien plus complexes que $Y_2Ti_2O_7$ et donc plus gros. Il est considéré que le rapport atomique entre Ti et O est idéal pour l'obtention d'une distribution fine lorsqu'il vaut 1 [29,56]. Une quantité trop importante pourrait aussi faciliter l'austénisation [57]. Ainsi la maîtrise de l'oxygène en excès lors de l'élaboration d'un acier ODS pourrait être l'un des paramètres clés de la qualité de l'alliage final.

- Effet du nickel

Le nickel est un élément gammagène, principalement ajouté pour contrebalancer les éléments alphasagènes de l'alliage dans le but d'assurer un domaine d'austénisation. Le nickel améliore la résistance à l'oxydation. Dans le cadre des aciers ODS la quantité ajoutée est faible ($< 1\%m$).

- Effet du carbone

Le carbone est un élément fortement gammagène. Le carbone joue un rôle majeur dans le cadre des aciers ODS. Indispensable pour former de la martensite, augmenter sa quantité abaisse la transition $\alpha \rightarrow \gamma$. Cependant en excès il peut conduire à une fragilisation de l'acier. Au sein des aciers ODS le carbone peut aussi conduire à la formation de carbures de type $M_{23}C_6$ qui ruinent les propriétés mécaniques [28,58] dont la résilience [59].

D'autres éléments chimiques employés comme éléments d'alliage ont des effets alphagène ou gammagène tels que le manganèse, le molybdène. En résumé le caractère α -gène ou γ -gène des principaux éléments chimiques sont les suivants :

- α -gène : *Cr, W, Mo, Si, Ti, Nb, V, Al, Ta* ;
- γ -gène : *Ni, C, N, Co, Mn*.

I.2.3. Microstructure des aciers ODS

La microstructure des aciers ODS est bien sûr fonction de son mode de consolidation par CIC ou par filage. Elle dépend également de sa composition chimique qui détermine si elle est purement ferritique à toutes les températures ou si au contraire elle présente un changement de phases et se rattache à la catégorie martensitique (§I.2.2.).

De manière générale, le procédé de filage entraîne de longs grains fins alignés avec la direction de filage tandis que le procédé de type CIC laisse place à des grains équiaxes. La Figure I-7 présente la microstructure d'un acier ODS ferritique à l'issue de la consolidation. La morphologie des grains est très allongée suivant la direction d'extrusion tandis qu'elle est davantage équiaxe à l'issue de la CIC.

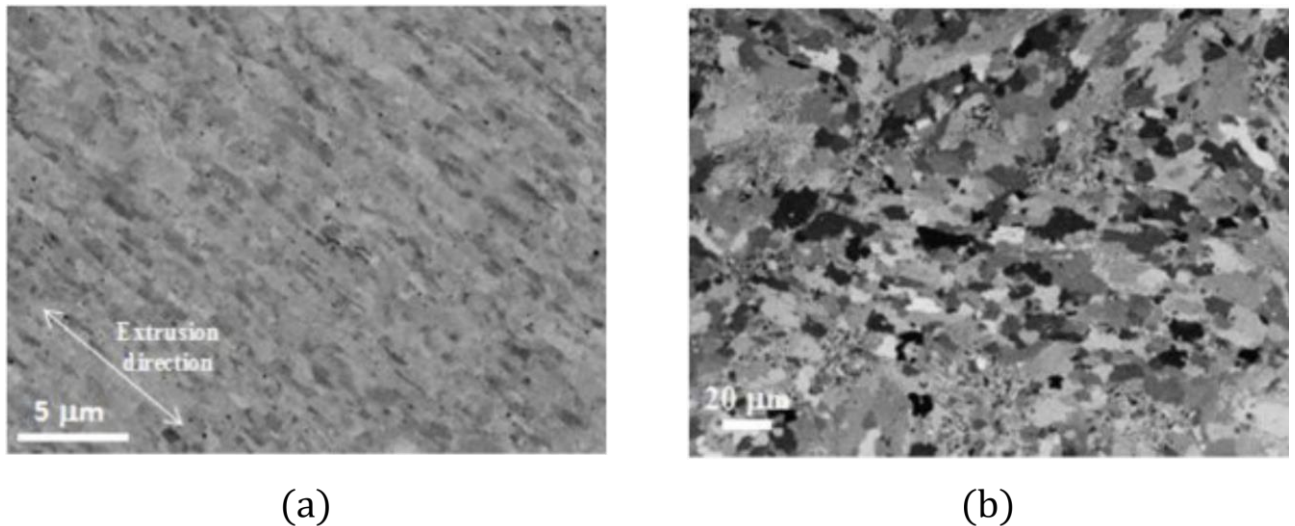


Figure I-7 : Microstructure à l'issue de la consolidation d'un acier ODS 14%*m* Cr élaboré par extrusion à chaud (a) et par CIC (b) [60].

L'anisotropie morphologique des grains à l'issue de l'extrusion est moins marquée pour les nuances ODS martensitiques comme le montre la Figure I-8 (a). La présence du changement de phases permet de rendre davantage équiaxes les grains à l'issue de l'extrusion à chaud.

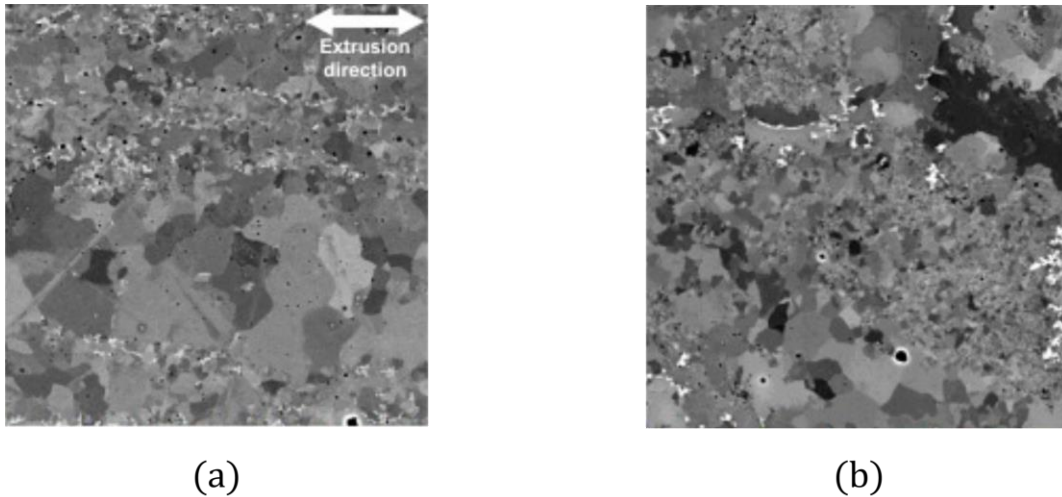


Figure I-8 : Microstructure à l'issue de la consolidation d'un acier ODS 9%Cr élaboré par extrusion à chaud (a) et par CIC (b) [61].

La microstructure des aciers ODS présente une taille de grains relativement petite comparée à celle des aciers conventionnels (non renforcés) comme le montre la Figure I-9. L'épinglage des joints de grains par les nano-précipités limite la croissance des grains.

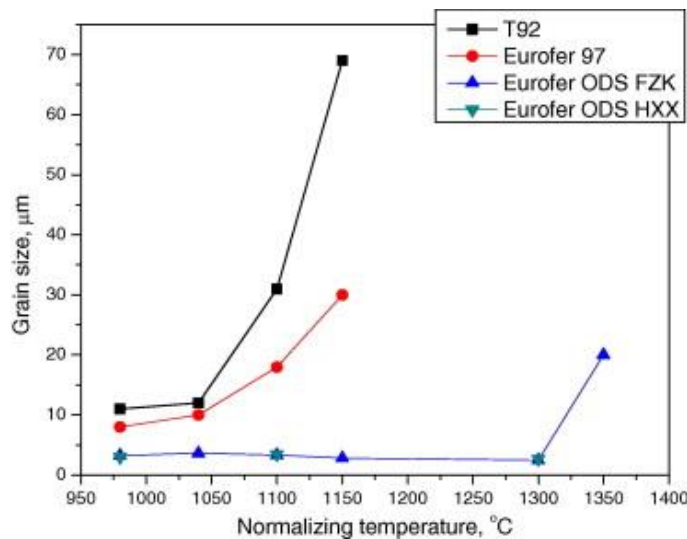


Figure I-9 : Comparaison de l'évolution de la taille de grains d'un acier 9%Cr (EUROFER 97) renforcé (ODS) et non renforcé ODS [62]. L'acier T92 n'est pas renforcé et contient 9%Cr.

La variation de la chimie permet de disposer du changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ pour les aciers ferrito-martensitiques. Il ouvre ainsi la possibilité d'une germination de nouveaux grains et donc l'obtention d'une microstructure aux grains moins anisotrope qu'après une consolidation par extrusion. Un acier ODS à 9% de chrome, de la Figure I-8, présente ce changement de phases. La présence du changement de phases semble être un atout pour réduire la morphologie allongée des grains du matériau extrudé.

En ce qui concerne l'orientation cristallographique des grains, les aciers ODS martensitiques et ferritiques présentent également des différences.

La Figure I-10 (a) présente la microstructure d'un acier ODS 9%*m* de chrome filé et à l'issue d'un traitement thermique à une température supérieure au changement de phases. Sa microstructure est constituée de grains équiaxes orientés aléatoirement. Ces microstructures sont caractéristiques des aciers ODS martensitiques à changement de phases.

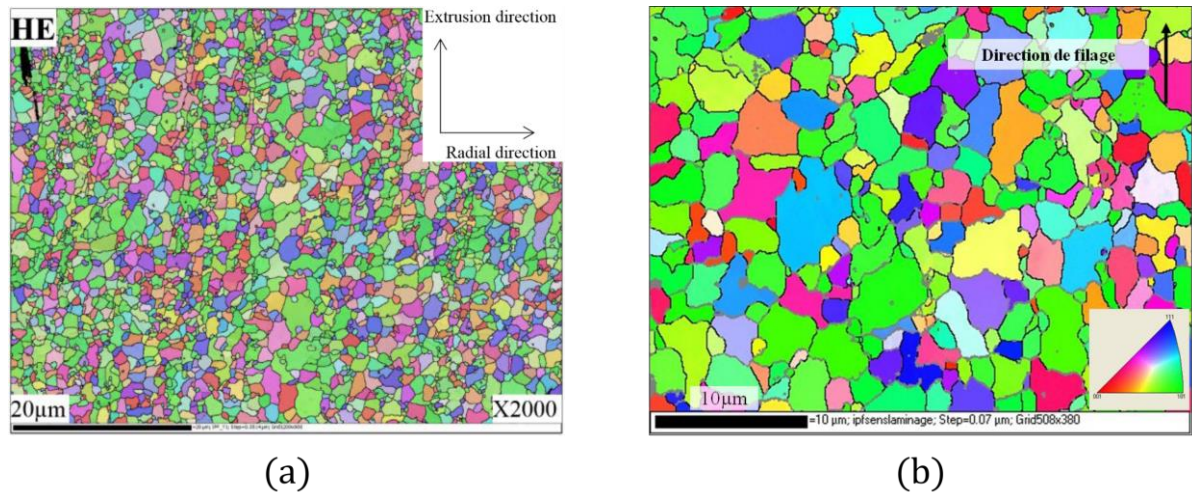


Figure I-10 : Cartographie IPF d'un acier ODS 9%*m* Cr à l'issue du filage (a) [63] et à l'issue du filage et d'un traitement ferritique à 1050°C 1h refroidissement lent dans le four (b) [17] .

Pour ce qui est d'un acier ODS ferritique la microstructure est quelque peu différente comme l'illustre la Figure I-11. La présence de grains très allongés est visible. Ces grains sont allongés dans la direction d'extrusion comme observé sur la Figure I-7 (a), les grains étant majoritairement orientés $\langle 110 \rangle$ suivant la direction d'extrusion. Il s'agit de la fibre cristallographique α . Il faut par ailleurs noter la présence de plus petits grains avec une orientation plus aléatoire. Pour expliquer cette microstructure caractéristique, il faut remonter à l'étape du filage. Sous le chargement mécanique du filage les grains, suivant leurs tailles, ne se comportent pas de la même manière. Les plus gros grains vont se déformer tandis que les plus petits ne vont que très peu évoluer. Sous l'effet de la déformation importante les gros grains vont adopter une texture très marquée et vont se morceler en cellules de dislocations qui formeront ensuite des grains (recristallisation dynamique continue) [64], d'où les deux populations de grains caractéristiques des aciers ODS ferritiques. L'absence de cette texturation dans un acier à changement de phases est justement due à la présence du changement de phases qui permet de former de nouveaux grains.

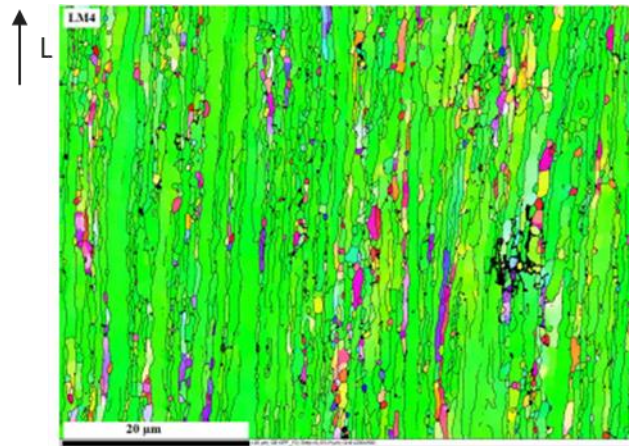


Figure I-11 : Cartographie IPF d'un acier ODS 14%Cr dans la direction longitudinale (direction de filage)[64].

Ainsi les microstructures de ces deux grandes classes d'aciers ODS, ferritique et martensitique sont bien différentes lorsqu'elles sont consolidées par extrusion à chaud.

En ce qui concerne la consolidation par CIC, l'absence d'axe privilégié lors de la déformation à chaud ne génère pas de texture comme observée à l'issue de l'extrusion. La Figure I-12 présente la microstructure des aciers ODS ferritiques à l'issue de la consolidation par CIC. La structure bimodale de grains observée, avec des grains très fins et d'autres grains plus gros est référencée [44,65,66]. Une explication possible à cette double population est la croissance anormale de certains grains [66]. Pour Boulnat [66] la différence d'énergie stockée en fin de broyage associée à la précipitation des nano-oxydes conduit à ces microstructures bimodales.

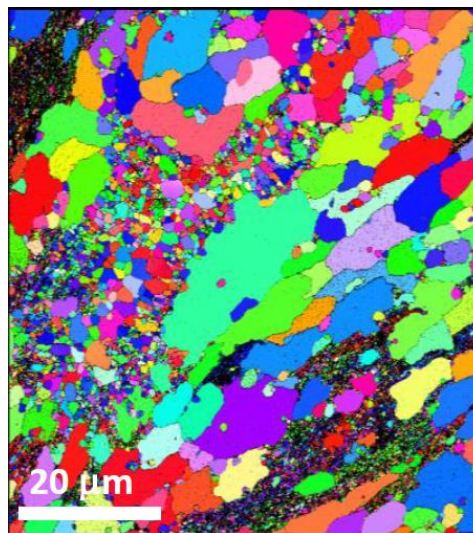


Figure I-12 : Cartographie IPF d'un acier ODS ferritique consolidé par CIC [65].

I.3. LES ODS MARTENSITIQUES

I.3.1. Le changement de phases des ODS martensitiques

Les ODS martensitiques sont des aciers dont la composition élémentaire, notamment en chrome permet à la nuance un changement de phases $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

L'étude du changement de phases se fait notamment au chauffage car pour ces nuances d'acier l'apparition de la transformation magnétique de Curie se superpose au changement de phases lors du refroidissement. Il est vrai que théoriquement les calculs d'équilibres thermodynamiques ne différent pas les températures de changement de phases au chauffage ($\alpha \rightarrow \gamma$) de celles au refroidissement ($\gamma \rightarrow \alpha$). Néanmoins les températures de changement de phases mesurées expérimentalement sont toujours plus basses lors du refroidissement. Ces décalages proviennent du fait qu'il est quasiment impossible d'atteindre expérimentalement des conditions d'équilibre à chaque instant du chauffage ou du refroidissement, même à des vitesses de chauffage ou de refroidissement très faibles.

Au chauffage, il est possible de distinguer deux singularités dans les matériaux renforcés par une dispersion d'oxydes par rapport aux matériaux non renforcés. La première est le décalage vers les plus hautes températures du changement de phase, notamment de la fin de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ (A_{c3}). La seconde est une augmentation de l'étendue en température du changement de phases ($A_{c3} - A_{c1}$), voire en dilatométrie, une amplitude de la contraction de l'échantillon plus faible [67,68].

Au refroidissement, il est possible de retenir deux autres singularités. La première se situe sur la vitesse critique de trempe qui, est bien plus importante pour les nuances renforcées. Une explication possible de ce cette singularité est un grains austénitique de très petite taille, non favorable à la transformation martensitique [69]. La seconde est que le début de la transformation martensitique (M_s) se produit plus tardivement au cours du refroidissement c'est-à-dire à plus basse température que pour les nuances renforcées [68].

I.3.2. Les ODS martensitiques à ferrite non transformée

Le paragraphe §I.2.2. a détaillé la classification des nuances martensitique et ferritique. Néanmoins, certaines nuances ODS présentent des singularités au changement de phases en comparaison des nuances non renforcées (§I.3.1.). Ces singularités affectent les températures de changements de phases et les vitesses critiques de trempe sans affecter le domaine d'existence de l'austénite au sein du diagramme de phases Fe-Cr (Figure I-5).

Au sein des nuances martensitiques, qu'elles soient renforcées ou non, il est possible de générer à température ambiante une coexistence de ferrite et de martensite suivant le traitement thermique réalisé (contrôle de la température de traitement thermique et de la vitesse de refroidissement jusqu'à la température ambiante). Certaines études sur ces ODS et notamment sur ceux à 9%*m Cr* ont révélé un aspect inattendu : la présence d'une phase ferritique qui ne s'austénise pas. Cette constatation a

été faite pour la première fois par Cayron [67] en étudiant la chimie et la cristallographie des précipités formés avec l'oxyde d'yttrium. Jusque-là, deux observations étaient faites en ce qui concerne la relation d'orientation entre la matrice qui change de phases lors de la consolidation et les nano-précipités. En premier lieu Klimiankou [12] a observé des précipités cohérents avec une matrice cubique centrée (ferrite). En second lieu, Lambard [16] a observé des précipités non cohérents avec la matrice cubique centrée ferritique. C'est ainsi que Cayron a proposé l'explication suivante : les précipités observés par Klimiankou sont des précipités contenus dans une phase ferritique qui ne s'austénise pas et qu'il est possible de qualifier de non transformée (ou résiduelle).

L'existence de ferrite à haute température n'est pas prévue par les diagrammes de phases pour les aciers non renforcés. Pour les nuances dont la teneur en chrome est strictement inférieure à 13%*m Cr*, le diagramme Fe-Cr (Figure I-5) montre un état complètement austénitique à haute température (à la fin de la transformation austénitique). La ferrite non transformée n'a été réellement observée expérimentalement que pour des aciers renforcés par une dispersion d'oxyde d'yttrium [32,33,57,61,67,70,71].

Les travaux de Yamamoto [32,33] ont tenté de caractériser et d'expliquer la présence de cette phase, a priori due au renforcement des aciers par dispersion d'oxydes puisque non observée au sein des aciers non renforcés. Pour cela, plusieurs nuances d'aciers ODS 9%*m Cr* ont été élaborées avec comme variable la quantité d'oxyde d'yttrium ajoutée (0%*m* ; 0,1%*m* ; 0,35%*m* ; 0,7%*m*). La diffraction des rayons X (Figure I-13) permet de mettre en évidence l'apparition de la phase ferritique au-delà d'une certaine quantité de renforts. Pour 0,1%*m* de renfort, la ferrite non transformée n'est pas observée. Sa présence est constatée à partir de 0,35%*m* d' Y_2O_3 . Au-delà de 0,35%*m* d' Y_2O_3 , une transition des nuances dites martensitiques vers des nuances ferrito-martensitiques semble alors s'opérer.

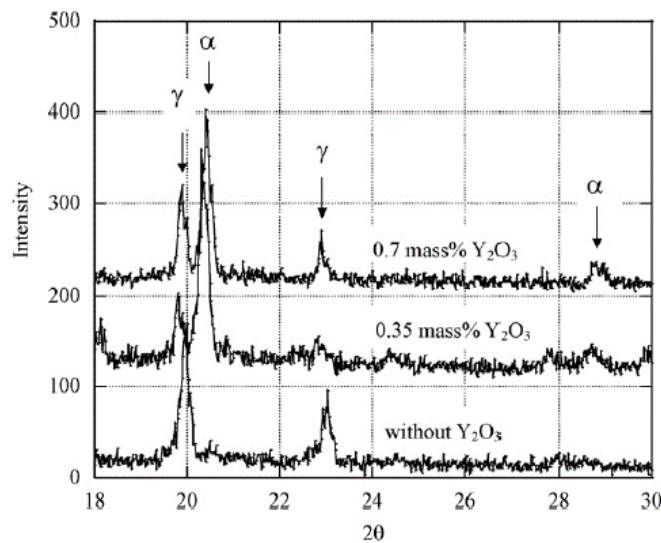


Figure I-13 : Mise en évidence d'une phase ferritique par diffraction aux rayons X [33].

Yamamoto explique que la dilatométrie, qui permet d'observer le changement de phases, confirme cette constatation puisque l'amplitude d'allongement lors de la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ est moins

importante dans le cas du matériau avec $0,35\%m$ d' Y_2O_3 que dans le cas sans renforts. Ceci illustre une moins grande quantité de phase γ donc la présence d'une autre phase (ferrite non transformée). Pour rappel, il a été précisé au paragraphe §I.3.1. que les nuances ODS présentaient une singularité dilatométrique avec une amplitude de changement de phases moins importante que les nuances non renforcées. Les travaux de Yamamoto montrent que cette singularité est davantage marquée pour les nuances ODS comportant de la ferrite non transformée comme l'illustre la Figure I-14. En effet, l'amplitude de changement de phases est encore plus faible pour une nuance ODS à ferrite non transformée que pour une nuance ODS sans ferrite non transformée, alors que cette dernière présente déjà une amplitude plus faible qu'une nuance non renforcée.

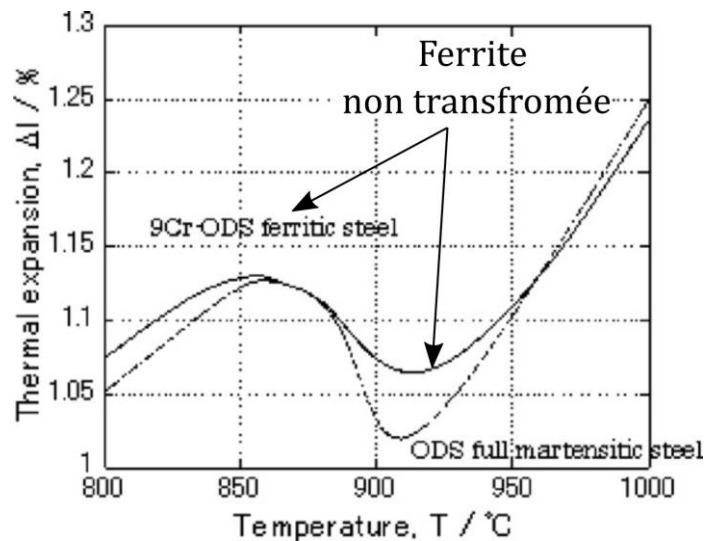


Figure I-14 : Différence d'amplitude de changement de phases lors du suivi du changement de phases par dilatométrie entre un acier ODS contenant de la ferrite non transformée et un acier ODS n'en contenant pas [32].

Une étude menée sur un acier ODS contenant $11\%m Cr$ [70] a également révélé la présence de ferrite non transformée. Ainsi, les aciers ODS dont la teneur en chrome est inférieure à $12 - 13\%m Cr$, ce qui correspond à la fin du domaine biphasé $\alpha - \gamma$ du diagramme Fe-Cr (selon les autres éléments d'addition), sont susceptibles de présenter de la ferrite non transformée.

Phénomènes référencés comme étant à l'origine de l'apparition de ferrite résiduelle :

Pour comprendre les effets éventuels des oxydes d'yttrium sur le phénomène d'apparition de la ferrite résiduelle, les travaux de Yamamoto [32,33], Yamashiro [70] et Ukai [57] utilisent les énergies de changements de phases. Connaissant l'énergie de Gibbs nécessaire à la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ (ΔG), un bilan des énergies en présence est établi pour déterminer si le changement de phases aura lieu. De plus, ces auteurs ont supposé que l'ajout des nano-précipités causait le « blocage » de la transition $\alpha \rightarrow \gamma$, et ont donc introduit une force F dite « d'épinglage » vis-à-vis de cette transition [32,33,70].

Ainsi, la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ n'est possible que si $\Delta G - F > 0$, sinon la ferrite est conservée. Par conséquent, en présence des nano-oxydes, l'énergie de Gibbs est pénalisée et ne permet plus la

transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. Cette vision est traduite par la **Figure I-15**. Elle montre l'action des nano-précipités sur le « front de changement de phases », permettant la conservation de ferrite.

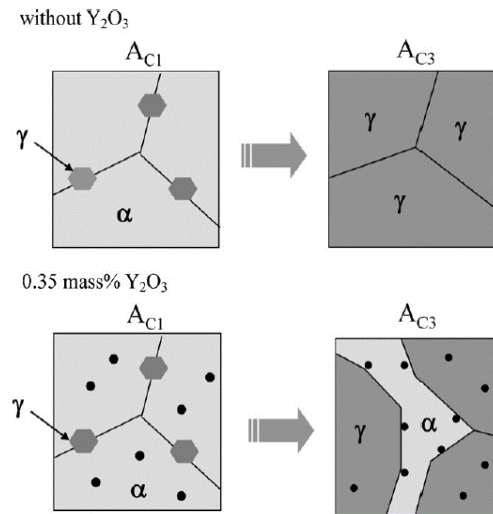


Figure I-15 : Illustration de la formation de la ferrite résiduelle dans un acier ODS [33]

Les travaux de Yamamoto [33] proposent l'expression suivante pour la force d'épingle issue de la pression de Zener :

$$F = \frac{3}{8} * \frac{\sigma * f_p^{\frac{2}{3}}}{r} \quad (I-1)$$

Avec :

σ : l'énergie à l'interface des phases ferritique et austénitique ;

f_p : la fraction volumique des nano-oxydes dispersés ;

r : le rayon moyen des oxydes observés en phase ferritique.

Propriétés et opportunités offertes par la ferrite non transformée :

A priori, un matériau ODS martensitique comportant de la ferrite non transformée pourrait présenter l'avantage d'allier une bonne résistance au fluage et au gonflement tout en conservant un changement de phases nécessaire pour obtenir une microstructure équiaxe [72] et faciliter sa mise en forme. En effet, le §I.2. avait montré que les ODS ferritiques présentaient de meilleures propriétés au fluage que les nuances martensitiques alors que c'était l'inverse en ce qui concerne la mise en forme.

Comme il sera précisé au §I.4.3., le renforcement par dispersion d'oxydes est optimisé lorsque la distance inter-oxydes au sein de la matrice est minimale. L'avantage de la phase ferritique est qu'elle est censée présenter des tailles d'oxydes plus faibles et donc des espaces inter oxydes plus petits [71]. Ceci peut s'expliquer par le fait que les oxydes soient cohérents avec la matrice ferritique puisqu'ils se sont formés en phase ferritique et la matrice qui les contient ne change jamais de phase. La cohérence des oxydes avec la matrice qui ne change pas de phases est donc conservée. Au contraire, le passage d'une phase à l'autre perturbe la cohérence de l'oxyde avec la matrice et constitue un

facteur de coalescence des oxydes [73]. La **Figure I-16** montre la différence de taille des nano-précipités au sein d'une matrice qui change de phases et d'une matrice qui ne change pas de phases.

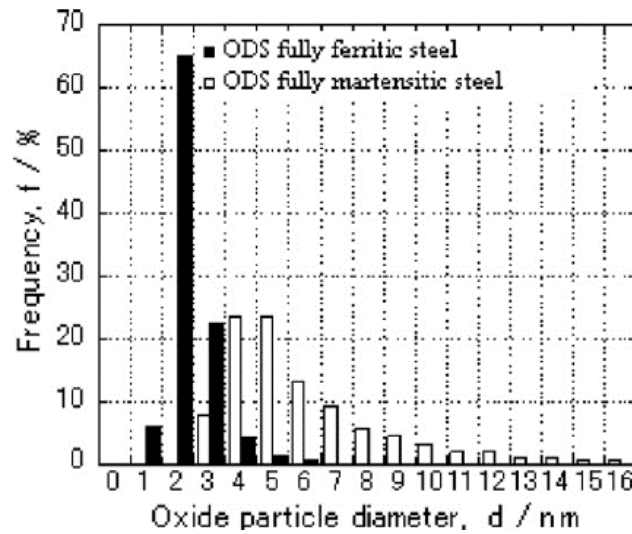


Figure I-16 : Effet du changement de phases de la matrice sur la taille des nano-précipités dans un acier ODS [32]. Le matériau « fully ferritic » possède une matrice qui ne change pas de phases tandis que le matériau « fully martensitic » présente une matrice qui change de phases.

La diminution de la taille de la nano-précipitation (§I.4.3.) a pour conséquence d'améliorer les propriétés en fluage car des oxydes plus fins signifient qu'ils sont plus nombreux et moins espacés. La **Figure I-17** présente l'amélioration des propriétés en fluage d'un ODS selon la présence de ferrite non transformée et donc avec une distribution plus fine de nano-précipités.

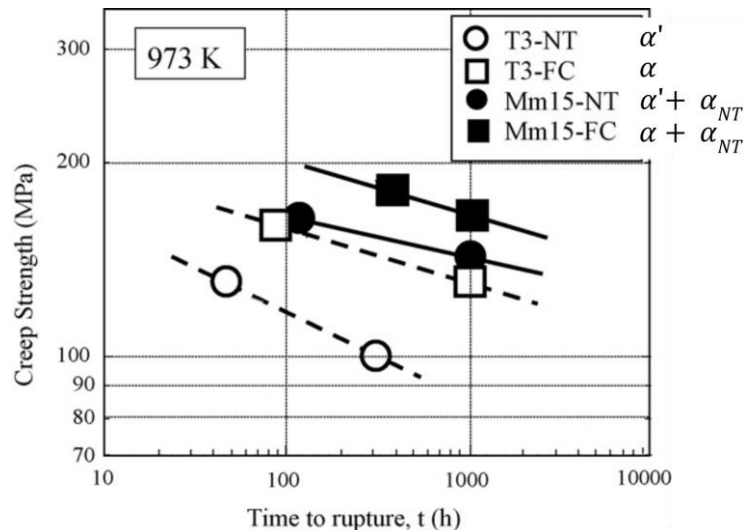


Figure I-17 : Comportement en fluage d'ODS comportant ou non de la ferrite non transformée [57].

Les résultats de l'étude présentée sur la **Figure I-17** révèlent donc une amélioration du comportement en fluage lorsque les nuances ODS contiennent de la ferrite non transformée. Les nuances référencées NT sur la **Figure I-17** sont des nuances refroidies par trempe tandis que les nuances FC sont refroidies lentement. Les nuances refroidies lentement sont donc à matrice ferritique et présentent donc un

meilleur comportement en fluage. La nuance Mm15 contient de la ferrite non transformée alors que la nuance T3 n'en contient pas. Selon cette étude, quel que soit l'état métallurgique du reste du matériau (en dehors de la ferrite non transformée), la ferrite non transformée améliore les propriétés en fluage. Il semble donc souhaitable d'étudier plus finement ces nuances martensitiques à ferrite non transformée car elles constituent une optimisation intéressante pour l'application à un tube de gainage combustible

I.4. PROPRIETES MECANIQUES DE FLUAGE

I.4.1. Généralités sur le fluage

Le fluage est le résultat d'une déformation plastique sous un chargement constant activée par la mise en température. Il s'agit donc d'un effet couplé entre un chargement mécanique et un chargement thermique.

Une courbe de fluage conventionnelle (Figure I-18) est un graphe sur lequel est reportée l'évolution de la déformation en fonction du temps.

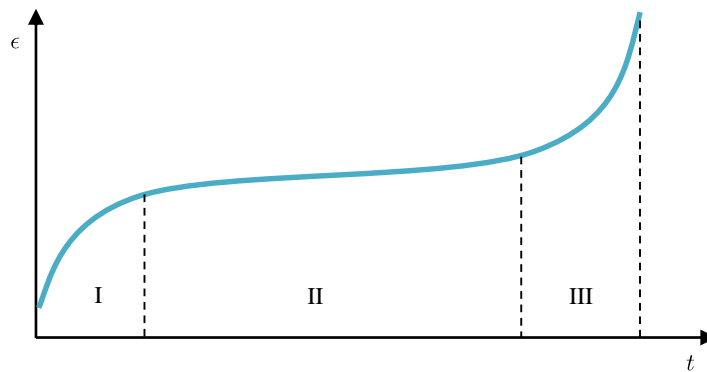


Figure I-18 : Courbe de fluage conventionnelle.

Cette courbe présente traditionnellement trois domaines distincts qui correspondent au fluage primaire, secondaire et tertiaire. On peut distinguer les trois domaines en étudiant les variations de la vitesse de fluage.

- Fluage primaire (I) : la vitesse de déformation diminue au cours du temps. Cette diminution de vitesse de déformation est due au durcissement sans restauration du matériau.
- Fluage secondaire (II) : la vitesse de déformation atteint une valeur quasi constante qui correspond à l'équilibre entre l'écroutissage et la restauration.
- Fluage tertiaire (III) : la vitesse de déformation augmente jusqu'à conduire à la rupture. Ce stade peut être très bref car il correspond souvent à l'endommagement et à la rupture du matériau. En effet, il coïncide généralement à la propagation de cavités, lesquelles couplées au vieillissement du matériau (et donc à des hétérogénéités microstructurales et chimiques) conduisent rapidement à la rupture.

La zone de fluage secondaire est la zone la plus étudiée. La loi de Norton (éq.(I-2)) permet de décrire l'évolution de la vitesse pour différents chargements.

Rigoureusement, la loi de Norton corrigée de l'effet des contraintes internes et de l'activation thermique [74 partie IV chapitre 1] est définie par la relation suivante :

$$\varepsilon = C(\sigma - \sigma_{int})^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{I-2})$$

Avec :

- ε : la vitesse de déformation en fluage ;
- C, n : des paramètres matériaux, n exposant de contrainte ;
- σ : la contrainte appliquée ;
- σ_{int} : la contrainte interne (durcissement) ;
- Q : l'énergie d'activation apparente ;
- R : la constante universelle des gaz parfaits ;
- T : la température.

Ainsi, il est possible de déterminer le temps, en régime secondaire, qu'il faudra pour atteindre une déformation donnée. La durée nécessaire pour accéder à une déformation à 0,02% est une donnée communément utilisée. Le régime de fluage secondaire permet de fournir des données essentielles au dimensionnement dans le cadre d'applications industrielles. Pour obtenir l'ensemble des constantes de la loi de Norton, il est nécessaire de mettre en place un plan d'expérience assez important, puisque nécessitant l'étude de plusieurs températures et de plusieurs charges.

L'acquisition de données de fluage nécessite une mise en place de l'essai rigoureuse. La courbe conventionnelle de fluage présentée sur la [Figure I-18](#) présente uniquement la déformation de fluage. Le chargement et la montée en température induisent des déformations qui correspondront à la déformation de fluage initiale. La courbe de fluage conventionnelle peut se détailler de la manière suivante [Figure I-19](#) :

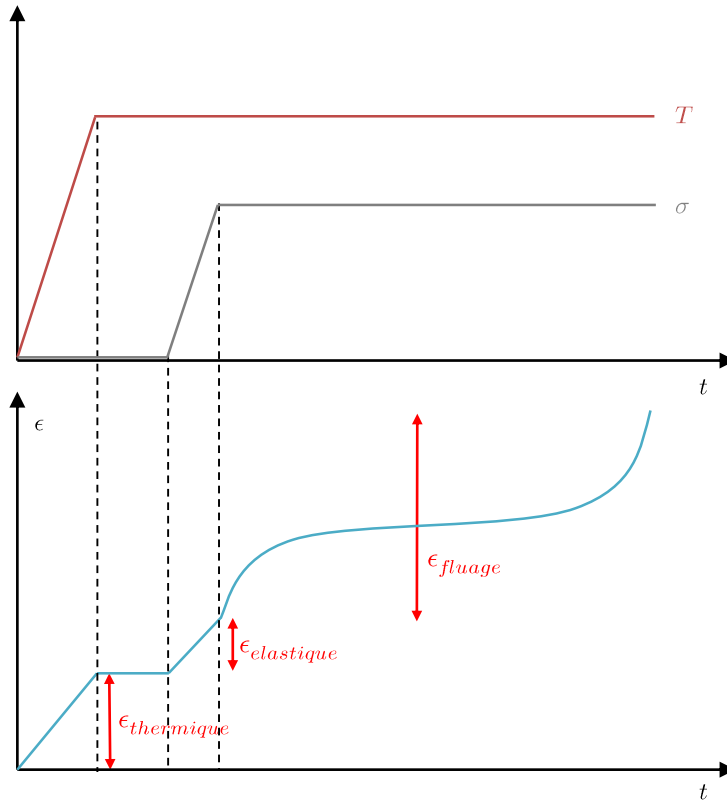


Figure I-19 : Evolution des déformations lors du chargement en fluage [75].

I.4.2. Régimes de fluage

Le fluage se décompose en deux types de mécanismes. Le premier est un fluage à « longue distance » que l'on appelle fluage par diffusion et qui intervient dans des gammes de température de l'ordre de $T > 0,8T_f$. Le terme « longue distance » provient du libre parcours moyen des espèces diffusantes. Le deuxième mécanisme est quant à lui un fluage à « courte distance » nommé fluage dislocationnel. Ce deuxième fluage intervient généralement à des températures de l'ordre de $T \approx 0,5T_f$.

I.4.2.1. Le fluage diffusionnel

Le fluage diffusionnel est particulièrement rencontré dans le cas de faibles charges. Une faible charge pour un matériau donné est à relativiser par rapport à la limite d'élasticité (à la température de fluage considérée). Ce mécanisme de fluage intervient sans l'action du mouvement des dislocations mais par l'intermédiaire du mouvement d'atomes le long des joints de grains pour le fluage intergranulaire ou au sein des grains pour le fluage transgranulaire (à travers les distorsions du réseau). Le modèle de Coble relate le fluage diffusionnel plutôt intergranulaire tandis que le modèle de Herring-Nabarro est adapté au fluage transgranulaire [74 partie IV chapitre 3]. Le fluage de type Coble intervient à plus basse température et nécessite une énergie d'activation plus faible que le fluage type Herring-Nabarro. Ainsi, une microstructure à gros grains présente un frein au fluage diffusionnel. En effet, dans ce cas, la diffusion aux joints de grains est moindre puisque la quantité de joints de grains est plus faible.

Le fluage diffusionnel se manifeste au niveau de la microstructure par une modification de la morphologie des grains et par une modification de la chimie locale à proximité des joints de grains. Ces deux aspects sont la conséquence du mouvement du flux d'atomes. La [Figure I-20](#) illustre un grossissement de carbures $M_{23}C_6$ aux joints de grains à l'issue du fluage d'un acier martensitique [76].

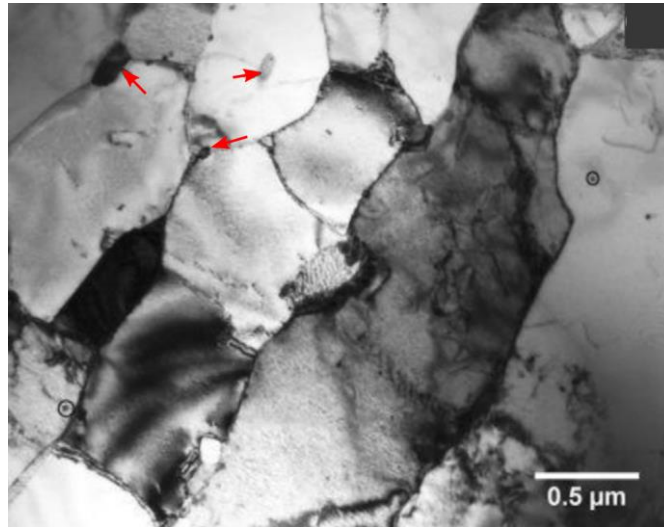


Figure I-20 : Modification de la chimie aux joints de grains avec le grossissement de précipités $M_{23}C_6$ (pointés par les flèches rouges) d'un acier martensitique [76].

La diffusion d'espèces au cours du fluage peut aussi avoir pour conséquence la propagation du phénomène de cavitation [77]. La cavitation est initiée par des pores présents dans le matériau qui, du fait de la diffusion, grossissent entraînant la formation de cavités. Ces cavités ont pour conséquence la diminution locale de la section de l'éprouvette qui flue. La force appliquée restant la même, ce phénomène engendre donc une augmentation locale de la contrainte de fluage. Cette cavitation marque généralement le début de l'endommagement du matériau à la fin du régime de fluage secondaire. La [Figure I-21](#) illustre ce phénomène de cavitation.

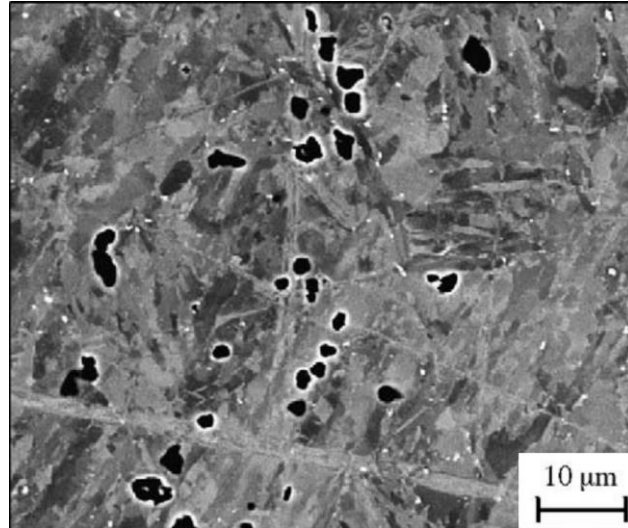


Figure I-21 : Observation en électrons rétrodiffusés de l'apparition de cavités au sein d'un acier à l'issue du fluage [78].

La cavitation et les modifications chimiques, comme l'apparition et le grossissement des carbures, sont régulièrement observés comme des phénomènes couplés à la diffusion [79].

I.4.2.2. Le fluage dislocationnel

Comme son nom l'indique, le fluage dislocationnel est la conséquence du mouvement des dislocations. Il est possible de distinguer deux domaines de température :

Pour des températures de l'ordre de $T < 0,4T_f$, les dislocations apparaissent et commencent à se propager lors du fluage primaire. Puis, lors du fluage secondaire, ces dislocations se structurent pour former des cellules. L'activation de ce processus, et donc la création des cellules, est d'autant plus marquée que la température est élevée mais inférieure à $0,4T_f$. Néanmoins, les dislocations sont mobiles et elles peuvent donc s'annihiler. Les processus de création des dislocations et d'organisation en cellules s'équilibrent. On parle de fluage par restauration car l'élévation de la température nettoie la microstructure puisque les dislocations se sont regroupées en cellules.

Pour la gamme de température plus élevée, c'est-à-dire de l'ordre de $T \approx 0,5T_f$, le mécanisme de fluage par dislocations fait désormais intervenir le mécanisme de montée de dislocations. Il est notamment activé lorsqu'une dislocation est bloquée par un obstacle tel qu'un précipité. De nouveau, comme pour le fluage de restauration, il se produit une compétition entre la production et l'annihilation des dislocations. Par conséquent, le fluage dislocationnel est principalement régi par :

- la compétition entre la création et l'annihilation des dislocations ;
- la restauration sous forme de cellules pouvant conduire à la formation de nouveaux grains ;
- l'effet de mécanismes durcissant (détaillés au §I.4.3).

Le fluage dislocationnel est décrit par la loi d'Orowan [74 partie II chapitre 6]:

$$\varepsilon = \rho_m * b * \nu \tag{I-3}$$

Avec :

ε : la vitesse de déformation en fluage ;

ρ_m : la densité de dislocations mobiles ;

ρ_m : le vecteur de Burgers ;

ν : la vitesse de glissement d'une dislocation.

La vitesse de glissement est principalement dépendante de la température. Le vecteur de Burgers retranscrit l'effet de la montée des dislocations. Enfin, la densité de dislocations mobiles est une fonction des contraintes internes, c'est-à-dire des mécanismes durcissants. La loi d'Orowan traduit donc les principales contributions du fluage dislocationnel.

Si la loi d'Orowan décrit le fluage dislocationnel du point de vue des phénomènes microstructuraux, la loi de Norton (éq. (I-2)) permet de décrire le fluage dislocationnel du régime secondaire d'un point de vue plus phénoménologique. En effet, cette loi permet de relier la contrainte appliquée à la vitesse de fluage secondaire.

Pour les très hautes températures, proches de la fusion, le fluage fait intervenir d'autres phénomènes comme l'autodiffusion.

I.4.2.3. Evolution de la microstructure

Quel que soit le mécanisme mis en jeu, la microstructure évolue au cours du fluage. L'élévation de température rend chacun des objets (défauts, dislocations, lacunes...) plus mobiles. A basse température, la restauration prédomine et de nouveaux joints de grains se forment. A plus haute température, il s'agit plutôt de recristallisation. Le moteur de la germination est l'énergie élastique stockée dans les grains au cours de la déformation. Une modification de la texture et de l'orientation cristallographique est alors observable.

I.4.3. Mécanismes de durcissement au fluage

Pour améliorer les propriétés en fluage des matériaux, il est nécessaire de connaître les paramètres (microstructuraux notamment) qui peuvent agir sur les mécanismes de fluage détaillés au §I.4.2., à savoir le fluage diffusionnel et dislocationnel.

La connaissance des mécanismes de plasticité permet d'appréhender les mécanismes contribuant à la déformation sous un chargement de type fluage.

Ces mécanismes sont bien sûr dépendants de la microstructure du matériau et leur connaissance est essentielle pour déterminer l'impact éventuel sur le durcissement, que ce soit un impact bénéfique du point de vue des propriétés mécaniques ou au contraire favorisant l'accélération de la vitesse de déformation.

- La solution solide :

L'ajout d'éléments d'alliages engendre des discontinuités dans le réseau d'atomes. Ces atomes « étrangers » peuvent être soit en insertion dans les sites du réseau soit en substitution d'atomes du réseau. Dans le cas des aciers, seuls les plus petits atomes tels que les atomes d'azote, de bore, de carbone ou d'hydrogène peuvent s'insérer dans les sites octaédrique et tétraédrique [74 partie II chapitre 2]. Quoi qu'il en soit dans les deux cas une modification du réseau est constatée (contraction ou dilatation) [62]. La distorsion peut alors compenser celle créée par une dislocation, ce qui a pour effet de durcir le matériau. La différence d'énergie est alors abaissée, c'est l'effet de taille. D'autre part l'ajout d'un atome « étranger » provoque une modification des force d'interaction pouvant là aussi durcir le matériau, c'est l'effet de module. Il est démontré que l'effet de taille est plus important que l'effet de module.

Plus l'atome ajouté est de taille importante, plus la friction générée est grande et plus le durcissement est important. Dans le cadre du fluage dislocationnel, la solution solide peut bloquer le mouvement des dislocations et conduire à une diminution de la vitesse de fluage du fait de l'empilement des dislocations. En revanche, d'un point de vue du fluage diffusionnel, une solution solide trop enrichie peut conduire à des perturbations du réseau cristallin favorable à la mobilité de lacunes et donc à la diffusion augmentant la vitesse de fluage. Par ailleurs, une solution solide trop complexe (avec une très grande variété d'éléments chimiques) peut conduire à une modification de l'équilibre chimique et à la formation de phases fragilisantes (phases de laves, sigma...).

- Les dislocations :

Les dislocations peuvent contribuer au durcissement du matériau. La déformation plastique entraîne la formation de nouvelles dislocations. Les dislocations peuvent être mobiles dans un plan de glissement ou immobiles. La rencontre entre ces deux types de dislocations crée une force soit attractive soit répulsive. Si l'interaction est répulsive, il n'y a pas d'effet de blocage car les dislocations finissent par s'éloigner. Au contraire, dans le cas d'une interaction attractive, une jonction se crée. Les dislocations mobiles contenues dans le plan de glissement peuvent alors être bloquées par les dislocations immobiles d'un autre plan, cette interaction est communément appelée « arbres de la forêt ». Il y a un effet durcissant car pour libérer cet enchevêtrement de dislocations, il faut fournir une contrainte supplémentaire. Ce durcissement est régi par l'équation de Taylor [80] :

$$\sigma_{\perp} = M\alpha\mu b\sqrt{\rho_{\perp}} \tag{I-4}$$

Avec :

- M : le facteur de Taylor ;
- α : un coefficient matériau dépendant de la température ;
- μ : le module de cisaillement ;
- b : le vecteur de Burgers ;
- ρ_{\perp} : la densité de dislocations immobiles.

- La taille de grains :

La taille des grains est l'un des aspects microstructuraux primordial pour « durcir » un matériau. La taille de grains est directement reliée à la quantité de joints de grains. Une matrice à petits grains comporte davantage de joints de grains qu'une matrice à gros grains. Les joints de grains sont des obstacles au franchissement des dislocations. Ce phénomène est communément traduit par la loi de Hall-Petch, si bien qu'il est courant de parler d'effet Hall-Petch [81].

$$\sigma_y = \sigma_o + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (\text{I-5})$$

Avec :

σ_y : la limite d'élasticité ;

σ_o : un paramètre matériau correspondant à la contrainte à partir de laquelle le mouvement des dislocations débute ;

k : un coefficient matériau ;

d : le diamètre moyen des grains.

Cette relation reste une constatation expérimentale. Cette loi ne permet pas non plus de décrire physiquement le mécanisme mis en jeu. En ce qui concerne le fluage, il faut bien garder à l'esprit que cette loi donne une information uniquement sur la limite d'élasticité du matériau. De ce fait, elle apporte très peu d'informations dans le cas du fluage. Par ailleurs, la réduction de la taille de grains augmente la quantité de joints de grains provoquant ainsi un durcissement au sens de Hall-Petch alors qu'accroître la quantité de joints de grains exacerbe le fluage diffusionnel ce qui est donc contraire à l'effet escompté [82,83]. Egalement, l'activation thermique peut engendrer le glissement des joints de grains ce qui accroît la vitesse de fluage. Par conséquent, à haute température les joints de grains peuvent participer à l'accélération du fluage.

D'un point de vue du fluage diffusionnel il est préférable de présenter un matériau avec le moins de joints de grains et donc les plus gros grains possibles. Concernant le fluage dislocationnel, les joints de grains (contrairement à la traction à froid) ne permettent pas de renforcer le matériau.

- La précipitation :

L'utilisation d'une distribution de particules pour renforcer une matrice est couramment utilisée. De manière générale, ce durcissement intervient dès lors qu'une seconde phase minoritaire plus dure que la matrice est dispersée. La nature de cette précipitation peut dépendre de l'application finale du matériau. Pour une application à haute température, il faudra privilégier des précipités stables. Sur le principe du durcissement par solution solide où les atomes bloquent le mouvement des dislocations ou encore sur le principe des « arbres de la forêt », les particules insérées dans la matrice contribuent eux aussi au blocage du mouvement des dislocations.

Les particules ajoutées sont étrangères à la matrice et jouent un rôle primordial sur la qualité de l'interface. La **Figure I-22** présente trois qualités d'interfaces différentes. L'interface peut être qualifiée de cohérente ou au contraire d'incohérente. Le meilleur des cas est la cohérence puisque la particule s'insère parfaitement dans la matrice **Figure I-22 (b)**. En réalité, la cohérence parfaite reste un cas théorique et en général, une situation plutôt de quasi cohérence est observée. Dans ce dernier cas, plus proche de la réalité, la cohérence entre la particule et la matrice est partielle (**Figure I-22 (c)**). Cela signifie que les relations de cohérence ne sont vraies que pour une partie des atomes.

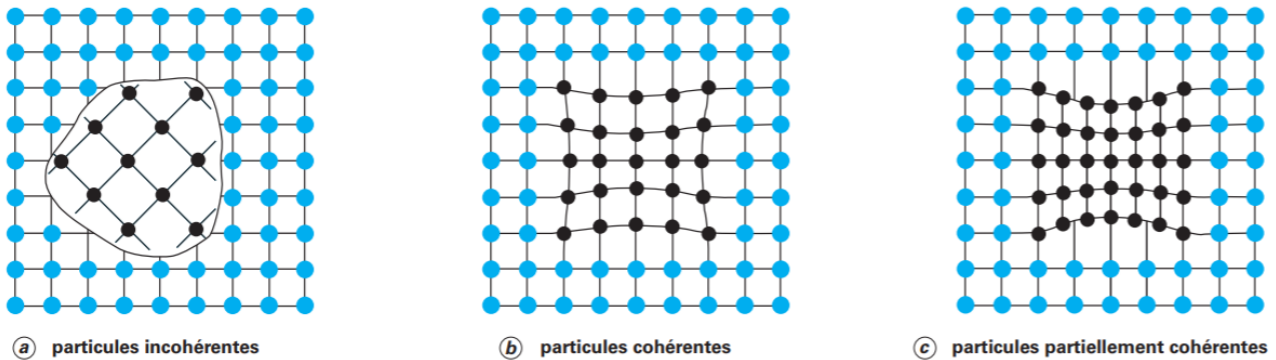


Figure I-22 : Schéma de l'insertion de particules incohérentes (a), cohérentes (b) et quasi cohérentes (c) [84].

Les dislocations interagissent avec les particules. ces dernières bloquent le mouvement de dislocations, leur franchissement n'étant alors possible que par cisaillement ou contournement [85]. La montée des dislocations et leur glissement dévié sont également possibles.

Le contournement se produit majoritairement dans le cas où les particules sont trop grosses ou trop dures pour être cisailées. Le mécanisme d'Orowan [86,87] détaille ce contournement régi par les contraintes appliquées et celles internes dues à la présence de la particule. Les dislocations se trouvent piégées par les particules, elles se courbent et finissent par s'enrouler autour des particules. La dislocation finit par se refermer pour former une boucle d'Orowan (**Figure I-23** et **Figure I-24**). L'empilement de ces boucles d'Orowan a tendance à repousser les dislocations suivantes provoquant l'écrasement.

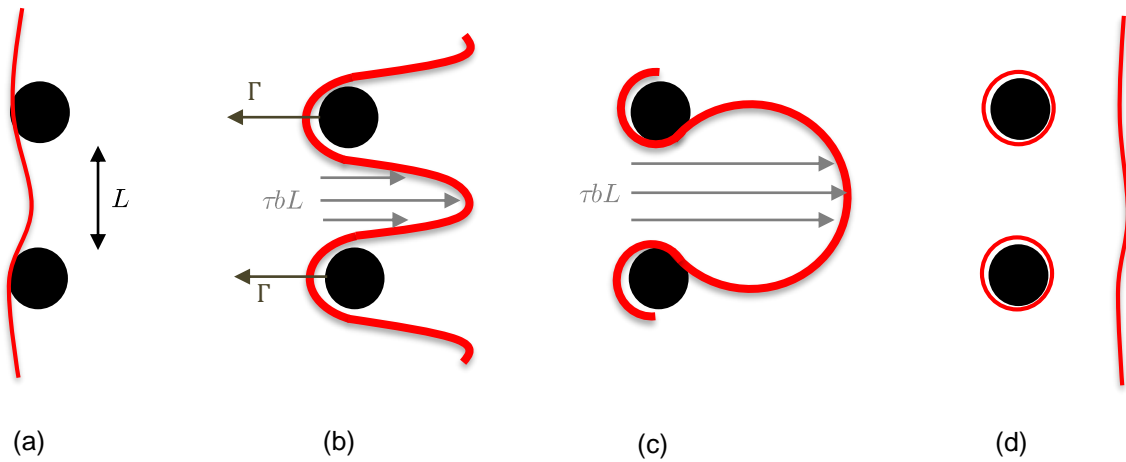


Figure I-23 : Mécanisme de franchissement par contournement, situation initiale (a), franchissement critique (b), contournement formation de la boucle d'Orowan (c), obstacle contourné (d).

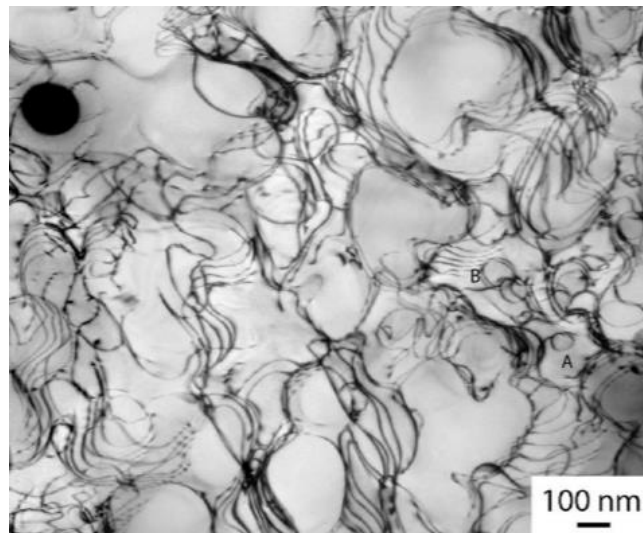


Figure I-24 : Boucle d'Orowan dans un alliage NR3 [88].

La contrainte (cisaillement) de durcissement d'Orowan s'écrit :

$$\tau_{Or} = \alpha \frac{\mu b}{L} \quad (\text{I-6})$$

Avec :

- α : une constante géométrique du matériau ;
- μ : le module de cisaillement ;
- b : le vecteur de Burgers ;
- L : la distance inter particules.

Ainsi, à fraction identique, plus la distribution est fine et donc plus la distance entre les particules est faible et meilleure sera le durcissement. D'autres modèles basés sur les explications d'Orowan existent et tiennent compte des élévations de température. En effet, l'élévation de la température

facilite le franchissement des particules par les dislocations, notamment par des montées du fait de l'énergie apportée. Rösler et Arzt [89,90] ont proposé d'introduire un coefficient correctif à la contrainte d'Orowan pour tenir compte du détachement des dislocations et des particules du fait de la température [89]. Ce coefficient correctif est un paramètre qualifié de « relaxation ». En effet, sous l'activation thermique, une partie des dislocations se relaxe à l'interface entre la particule et la matrice. Cet effet de relaxation génère une force attractive pour les dislocations [89,90]. Par conséquent, l'équilibre est atteint quand les dislocations sont positionnées au niveau d'une interface particule-matrice. Le contournement d'Orowan est alors vu au sens de Rösler et Arzt, comme une activation thermique pour détacher les dislocations de l'interface particule-matrice.

Dans le cas d'une particule suffisamment peu résistante, petite et cohérente ou semi-cohérente avec la matrice, les dislocations sont susceptibles de la cisailer (Figure I-25). Ce cisaillement permet alors la propagation des dislocations.

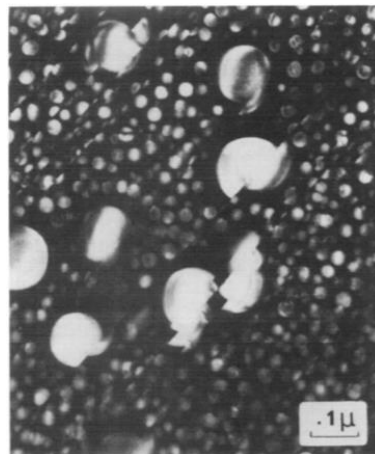


Figure I-25 : Cliché MET champ sombre du cisaillement d'un précipité γ' dans un alliage Waspalloy [91].

Dans le cas des ODS, le cisaillement des particules n'a pas été observé. En effet, le calcul des contraintes nécessaires à cisailer les oxydes d'yttrium sont bien supérieures à celles effectivement appliquées [18].

- La martensite :

Dans le cadre des aciers dont la composition chimique permet d'obtenir par trempe la formation de martensite, il est envisageable de durcir les nuances par obtention d'une phase martensitique. La phase martensitique est du point de vue mécanique bien connue pour ses capacités durcissantes des aciers (augmentation de la dureté, de la limite élastique, limite à rupture) [92]. Concernant le fluage le renforcement est de premier abord beaucoup moins clair. En effet, au regard du fluage diffusif l'obtention d'une microstructure en latte très fine ne semble pas être un avantage.

Le fluage des aciers à l'état martensitique est pourtant employé, notamment dans les centrales thermiques du fait du coût plus faible que certains aciers austénitiques mais aussi de leur meilleure résistance au gonflement en cas d'irradiation [93]. Les grades P91 et P92 sont par exemple des

nuances fluées à l'état de martensite revenue. Dans ce cas la résistance au fluage est contrôlée par la quantité de dislocations stockée lors de la trempe et par la distance entre les lattes de martensite [94]. Les évolutions de la martensite au cours du fluage conduit au grossissement de l'espace entre les lattes de martensite. L'art de fluier une nuance martensitique réside donc dans la capacité à conserver des lattes de martensite très fine. Le grossissement des lattes permet l'augmentation du libre parcours moyen des dislocations entre les lattes. Finalement, les dislocations sont en mouvement ce qui augmente la vitesse de fluage.

Outre la problématique de la densité des lattes et de leur finesse, ces nuances d'acier sont aussi optimisées du point de vue de la solution solide. Pour plusieurs raisons, la première est pour le durcissement structural, la deuxième est pour éviter au maximum la formation, au cours du vieillissement sous chargement, de phases fragilisantes comme les phases de laves. L'ajout de certains éléments en solution solide peut aussi engendrer la formation de précipités qui peuvent jouer un rôle dans la stabilisation de la structure martensitique [95].

Enfin le fluage des aciers martensitiques présente une particularité dans l'évolution de la vitesse de fluage en régime secondaire suivant la contrainte de chargement. Si la loi de Norton permet théoriquement de relier la vitesse de déformation et la contrainte appliquée, dans le cadre des aciers martensitiques cette vitesse peut contenir des ruptures de pente. L'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte n'est pas la même suivant la gamme de contrainte comme l'illustre la [Figure I-26](#).

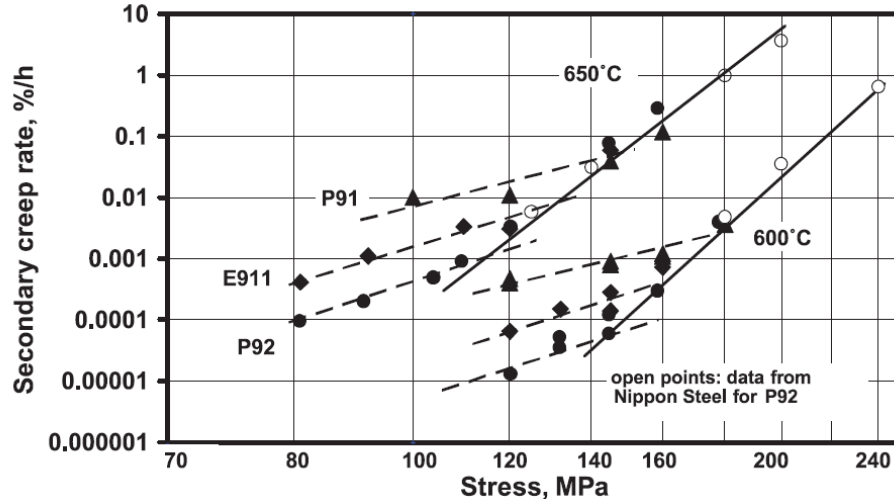


Figure I-26 : Rupture de pente du régime secondaire dans le cas d'acier martensitique [94].

I.4.4. Les essais de fluage sur les aciers ODS

La tenue en fluage des matériaux de cœur est parmi les propriétés les plus dimensionnantes. Il est donc nécessaire de développer un matériau capable de résister à des chargements importants à des températures élevées.

Généralement, le simple fait d'optimiser la composition chimique d'une solution solide n'est pas suffisant pour accéder à des propriétés de fluage satisfaisantes. Parmi la variété de mécanismes de

renforcement au fluage énoncée au §I.4.3., le principal apport des aciers ODS est la dispersion dans la matrice d'une seconde phase. Cette dernière peut-être sous la forme de précipités (métalliques, intermétalliques, carbures, nitrures) ou d'oxydes. Les particules dispersées dans la matrice jouent le rôle de barrière au mouvement des dislocations. Les dislocations affrontent ces obstacles soit en les contournant soit en les cisailant. De ce fait, la dispersion de particules permet d'agir sur le fluage dislocationnel. Les particules étudiées sont des oxydes car de par leur stabilité à haute température, ils ne risquent pas de se dissoudre dans la matrice. Le choix des pyrochlores $Y_2Ti_2O_7$ est corrélé à cette stabilité thermique mise en évidence par de nombreux travaux [13,26,30]. L'ajout d'oxydes dans la matrice peut conduire à une distorsion de la matrice ce qui conduirait à accroître le fluage diffusionnel [96].

La Figure I-27 illustre les domaines de prédominance des régimes de fluage diffusionnel ou de fluage dislocationnel sur les cartes d'Ashby.

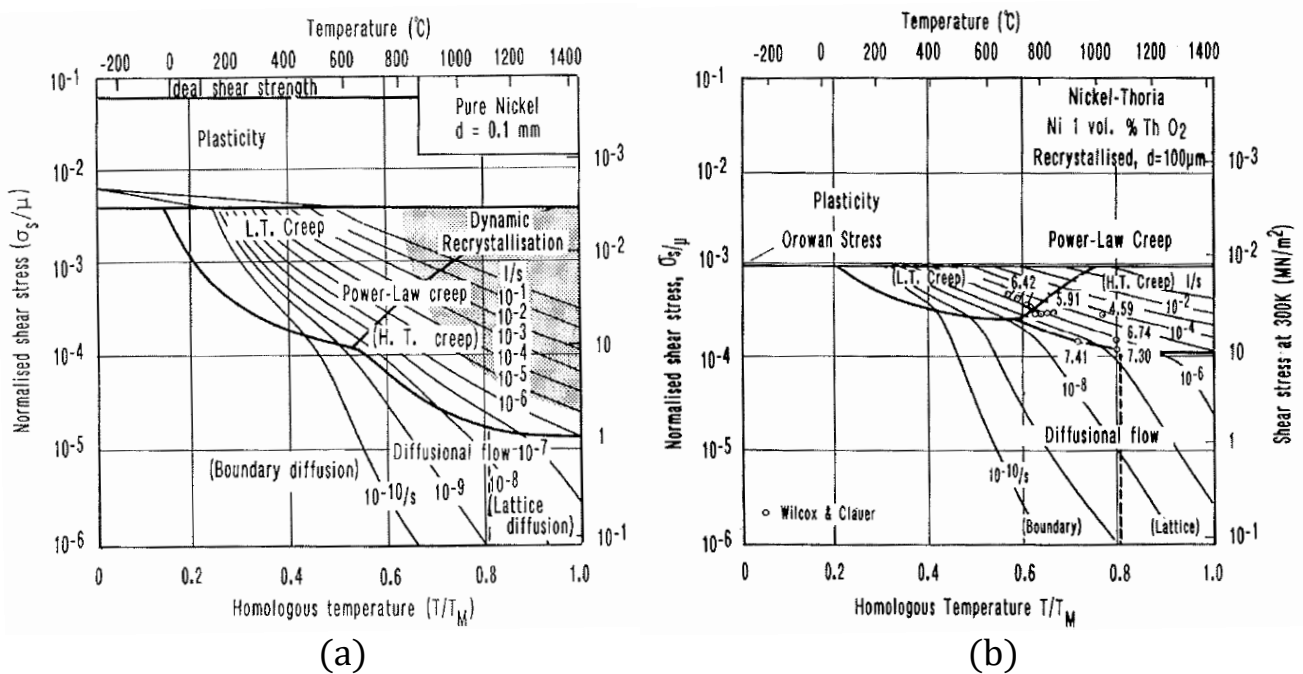


Figure I-27 : Carte d'Ashby pour un alliage de nickel non renforcé ODS (a) et renforcé ODS (b) [97].

La Figure I-27 permet de décrire l'impact d'une dispersion d'oxydes sur les propriétés de fluage pour un alliage de nickel. Toutefois, le point de fusion de l'acier et du nickel est assez proche ce qui permet d'utiliser l'échelle de température du nickel en première approximation. Par conséquent, à 650°C (conditions proches de celles en fonctionnement pour la génération IV §I.1.) sous un chargement relativement important d'après ces cartes d'Ashby, le fluage des aciers ODS est principalement dislocationnel. Cette vision est relativement cohérente avec les mécanismes de durcissement d'Orowan qui reposent sur l'interaction dislocations-précipités.

Les aciers renforcés par une dispersion d'oxydes ne se comportent pas tout à fait de la même manière que les autres aciers plus classiques, c'est-à-dire ne comportant pas de dispersion de particules. En effet, les stades de fluage présentés précédemment ne sont pas vérifiées pour les ODS comme l'illustre

la [Figure I-28](#). En particulier, le stade tertiaire n'est pas toujours visible [25,98]. L'absence de ce dernier n'est pas très appréciable vis-à-vis du dimensionnement. En effet, le manque de signes visibles d'une rupture imminente pose le problème de détection de la fin de vie des pièces mécaniques.

Pour expliquer l'absence de stade tertiaire, plusieurs hypothèses sont envisagées. La première est celle du glissement intergranulaire conduisant à une décohésion des grains [99,10,34]. La deuxième est plutôt la conséquence de l'apparition puis de la coalescence de cavités. Enfin, la dernière se base sur l'apparition de phases intergranulaires fragilisantes enrichies en chrome [28]. Les essais de fluage interrompus réalisés par Hervé [100] n'ont pas mis en évidence l'apparition d'une taille critique de cavités pour laquelle la rupture se produit ce qui n'est donc pas en faveur d'une rupture par coalescence de cavités. Ces mêmes travaux ont montré, via des recuits, que la rupture à cause d'une phase fragilisante n'était pas probable. L'hypothèse d'une décohésion des grains reste la plus probable en l'absence d'autres explications.

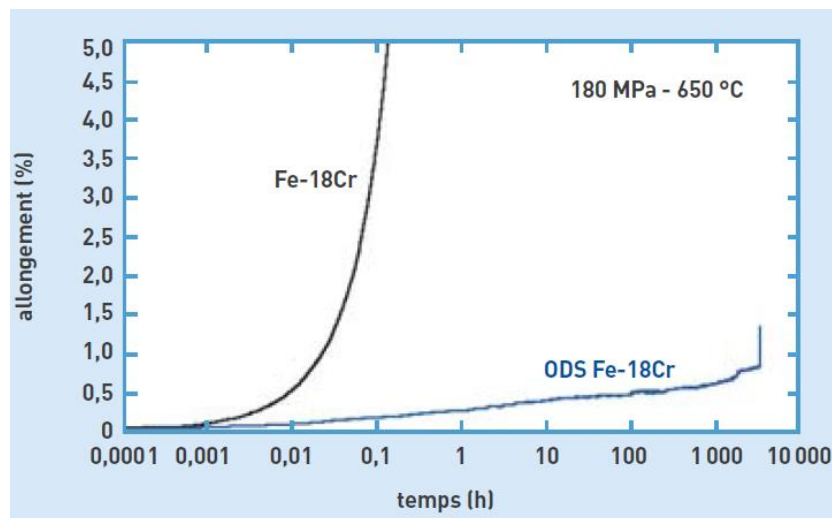


Figure I-28 : Fluage d'un acier ferritique 18%*m Cr* renforcé ODS et non renforcé [98,101].

En ce qui concerne le fluage secondaire, le stade de fluage le plus couramment utilisé pour dimensionner les composants mécaniques, là encore les aciers ODS présentent une particularité. Le stade secondaire est traditionnellement décrit par la loi de Norton (éq.(I-2), §I.4.1.) dont l'un des paramètres est l'exposant n . Les aciers ODS présentent un coefficient n très élevé [90,102] éloigné de ce qui est habituellement observé ([Figure I-29](#)).

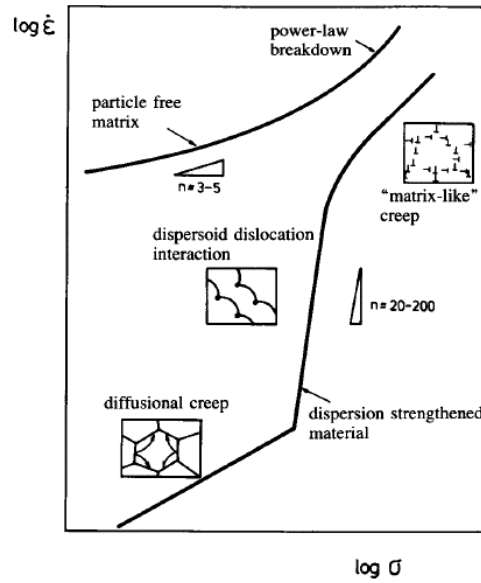


Figure I-29 : Comparaison schématique des exposants à contrainte n de la loi de Norton selon les mécanismes et la présence de particules [90].

Il faut rappeler que de façon à prendre en compte les mécanismes de durcissement (§I.4.3.), il est nécessaire d'introduire la contrainte effective qui est la différence entre la contrainte appliquée et la contrainte à partir de laquelle le fluage débute $\sigma_{eff} = \sigma - \sigma_{seuil}$ [14]. Cette contrainte σ_{seuil} représente finalement la contrainte interne σ_{int} pouvant résulter du durcissement (écrouissage, dispersion de particules...) du matériau.

Les mécanismes de fluage détaillés précédemment s'appliquent évidemment pour les aciers ODS. A noter que le processus d'élaboration par extrusion à chaud provoque une anisotropie de la microstructure et par conséquent des propriétés en fluage. Cette anisotropie de taille de grains est responsable, notamment par le mécanisme de taille de grains, de la faiblesse mécanique en sens transverse par rapport au sens longitudinal des matériaux élaborés par cette voie. Ainsi, uniquement le fluage diffusionnel est ralenti, le fluage dislocationnel n'est lui pas modifié [103].

Le mécanisme de fluage prépondérant dans les aciers ODS est le fluage dislocationnel comme en attestent la Figure I-29 et les cartes d'Ashby de la Figure I-27. De plus, les températures de fluage sont de l'ordre de celles évoquées pour ce genre de mécanismes (voir §I.4.2.). Cependant, cela n'est pas aussi clair car pour certains auteurs le fait que les précipités épinglent les dislocations rend impossible la mise en place d'un mécanisme de fluage dislocationnel [57], ce qui plaide en faveur d'un glissement intergranulaire.

La distribution des précipités (taille et homogénéité) a été optimisée afin d'offrir le meilleur renforcement possible. De ce fait, les précipités sont de tailles nanométriques. La taille nanométrique laisse supposer un mécanisme de franchissement par contournement, cependant aucune boucle d'Orowan n'a été observée dans les ODS. Néanmoins, la contrainte nécessaire au cisaillement des précipités est beaucoup plus importante que celle appliquée et l'observation de précipités cisailés est rare [18]. Ainsi, il semble que le mécanisme de contournement soit le plus probable. En effet, la

difficulté d'observation des boucles peut résider dans le fait que l'élévation de la température permet une restauration du matériau. Ainsi, les extrémités des boucles d'Orowan finissent par s'annihiler.

En ce qui concerne les propriétés de fluage de ces aciers ODS il faut distinguer les propriétés selon leur classification (§I.2.2.). Les aciers ODS martensitiques sont réputés moins performants que les nuances ferritiques comme l'illustre la Figure I-30 vis-à-vis des temps à rupture.

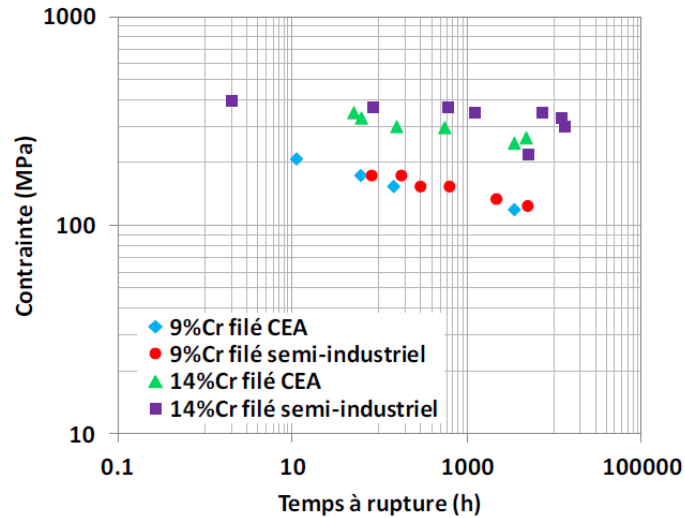


Figure I-30 : Comparaison des temps à rupture en fluage à 650°C de nuances martensitiques (9% Cr) et ferritiques (14% Cr) [18]. Ces nuances sont obtenues par extrusion à chaud. La direction de sollicitation est parallèle à la direction d'extrusion.

Néanmoins la direction de sollicitation provoque une anisotropie forte des propriétés de fluage, notamment en ce qui concerne les aciers ODS ferritiques. En effet, au §I.2.3. il avait été constaté une forte anisotropie de la microstructure pour les nuances d'acier ODS ferritiques. Les grains ont une morphologie allongée dont la dimension longue est parallèle à la direction de filage. Une très forte texture $\langle 110 \rangle \parallel ED$ est aussi observée. Cette anisotropie morphologique et de la texture ne sont pas aussi marquées (voire absentes) pour les nuances d'aciers ODS martensitiques du fait du changement de phases. Il est donc important de considérer les propriétés mécaniques d'une part en sens long, d'autre part en sens transverse, perpendiculaire à la direction d'extrusion. Dans ce cas, les temps à rupture en fluage des nuances martensitiques sont proches de ceux des nuances ferritiques. Ces dernières voient leur temps à rupture chuter en sens transverse comme l'illustre la Figure I-31. En effet, un temps à rupture de 7,5 h correspond à une charge à 300 MPa pour le sens long, tandis qu'un temps à rupture de 6,3 h est obtenu pour une charge de 160 MPa en sens transverse. Cet effet de direction de sollicitation sur les aciers ODS ferritiques avait déjà été constaté par Ukai [104]. Cette très forte anisotropie des propriétés de fluage n'est pas aussi importante pour la nuance martensitique même si elle demeure sensible (Figure I-31).

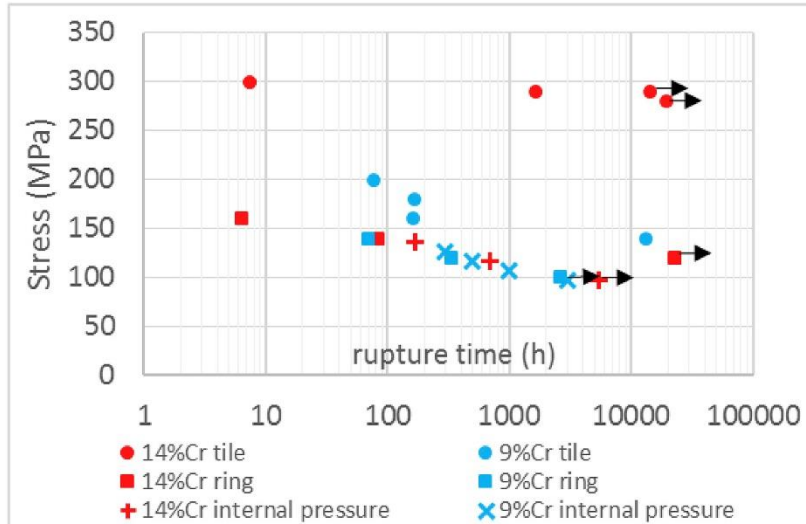


Figure I-31 : Comparaison des temps à rupture en fluage à 650°C de nuances martensitiques (9% Cr) et ferritiques (14% Cr) selon la direction de sollicitation [105]. Les éprouvettes sont issues de tubes laminés. La direction de sollicitation est parallèle à la direction d'extrusion pour les tuile (tile), perpendiculaire pour les anneaux (ring). Les essais de pression interne complètent ces deux sollicitations.

Ainsi, le sens long (parallèle à la direction de filage) permet effectivement de placer les nuances ferritiques au-dessus des nuances martensitiques pour ce qui est du temps à rupture. Pour le sens traverse, la différence est nettement moins nette voire quasiment inexistante entre les nuances ferritiques et martensitiques.

Il faut rappeler que la sollicitation de fluage en réacteur est davantage une sollicitation de pression interne, donc essentiellement dans la direction transverse de la microstructure. L'écart sera donc relativement modéré en sens transverse entre ces deux nuances. Les travaux de Jaumier [105] proposent une comparaison des sollicitations uniaxiales avec des essais de pression interne. Ces essais de pression interne montrent, à l'image des sollicitations en sens transverse, des temps à rupture de fluage proches pour les nuances ferritiques ou martensitiques. Ce rapprochement est aussi constaté par Jaumier [105] en ce qui concerne les vitesses de fluage. En sens transverse elles sont très proches entre les deux nuances ferritiques et martensitiques.

Finalement, les aciers ODS ferritiques sollicités en sens long sont largement plus performants que les ODS martensitiques mais les performances s'équilibrent en sens transverse ou en pression interne. Ce comportement n'efface cependant pas complètement les différences et les ODS ferritiques restent légèrement plus performants que les ODS martensitiques. Des différences de nano-précipitation entre nuances ferritiques et martensitiques pourraient être à l'origine de cette différence de propriétés de fluage [106].

I.5. MISE EN FORME

La mise en forme est une préoccupation majeure pour les aciers ODS. Comme ces matériaux sont destinés au gainage du combustible, il est donc nécessaire d'assurer la fabrication de tubes. Les matériaux ODS doivent pour cela répondre correctement à la déformation puisque l'obtention des tubes se fait à partir d'une ébauche tubulaire via des procédés de déformation tel que le laminage à pas de pèlerin [63,107,108], l'étirage [12,109] ou le martelage [109]. Notamment, la difficulté consiste à déformer de manière conséquente les produits sans générer l'apparition de fissures pouvant par la suite déboucher sur la ruine du produit. Il s'avère que, finalement, le laminoir à pas de pèlerin est le plus efficace pour la mise en forme des tubes ODS en générant le moins de problèmes de fissuration [108]. Les principaux acteurs internationaux retiennent cette solution (ou une solution similaire) pour les aciers ODS [107,110–112].

La mise en forme des matériaux métalliques et donc des aciers ODS produit d'importantes modifications microstructurales et de dureté.

La déformation à froid entraîne une anisotropie de la morphologie des grains et de la texture cristallographique. Notons qu'il peut être judicieux d'effacer au mieux cette anisotropie à l'issue de la déformation car elle entraîne une anisotropie des propriétés de fluage d'un tube de gaine au détriment de la direction tangentielle. La [Figure I-32](#) présente l'évolution microstructurale d'aciers ODS martensitique et ferritique après une gamme de mise en forme comportant une déformation à froid puis un traitement thermique. Il est constaté que la nuance ferritique peut se présenter soit sous un état recristallisé mais avec encore des grains relativement allongés soit sous un état non recristallisé où les grains sont fortement allongés. Au contraire, la nuance martensitique, du fait du changement de phases, contient des grains équiaxes. Le changement de phases est particulièrement performant pour restaurer la microstructure allongée issue de la déformation, il permet la germination de grains équiaxes.

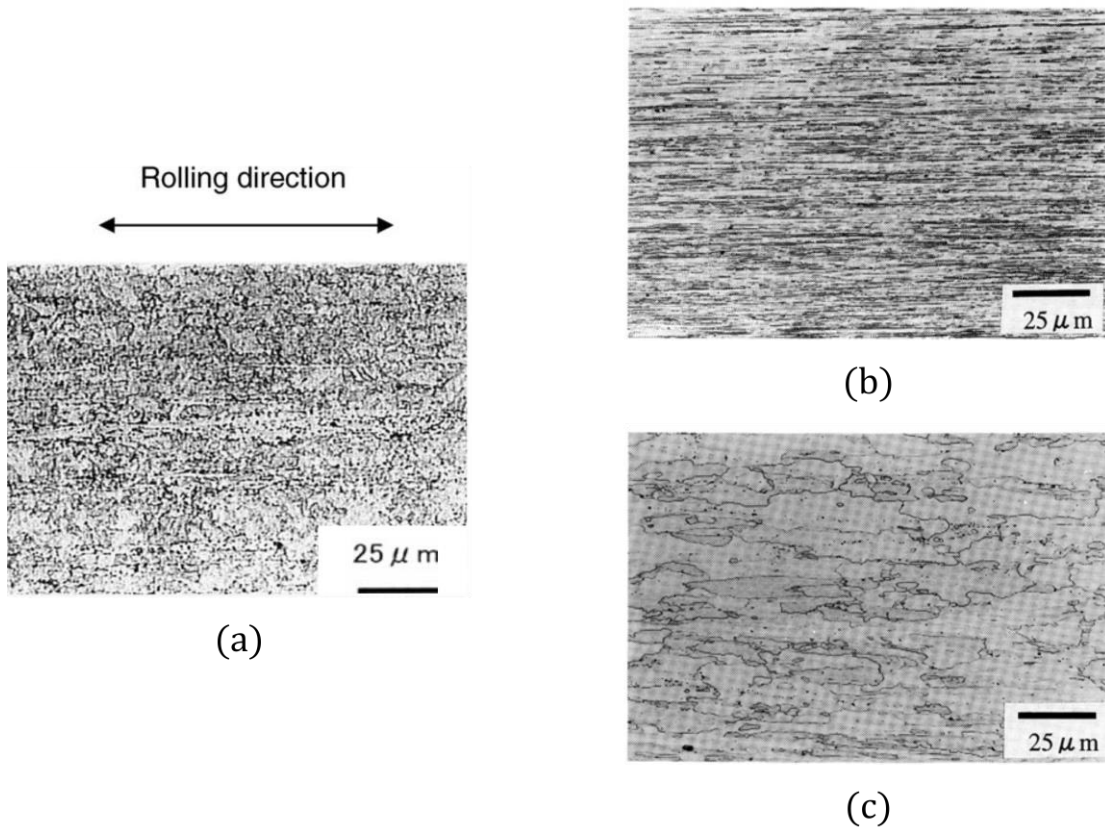


Figure I-32 : Microstructure d'un acier ODS martensitique issu d'une gamme de déformation (45%) et d'un traitement thermique avec changement de phases ($\alpha \rightarrow \gamma$) à l'état ferritique (a) [104]. Microstructure d'un acier ODS ferritique après une gamme de déformation (50%) et d'un traitement thermique à 1200°C pendant 1h dans le cas d'un état non recristallisé (b) et d'un état recristallisé (c) [21].

Du point de vue de la microstructure, la déformation plastique entraîne l'apparition d'une importante quantité de dislocations. Tout d'abord ces dislocations glissent et interagissent peu. La quantité de dislocations finit par augmenter suffisamment pour qu'elles interagissent entre elles, ce qui conduit à un durcissement structural (voir §I.4.3. éq. (I-4)). Par la suite, la quantité de dislocations devient très importante, et une partie des dislocations participant au durcissement structural peut s'annihiler. L'annihilation des dislocations demande une énergie importante et n'est observée que lorsque la déformation est très importante ou (le plus souvent) lors d'une activation thermique. Cela conduit à la restauration de la microstructure. La Figure I-33 montre l'évolution de la densité de dislocations au cours d'un traitement thermomécanique (déformation à froid suivie d'un traitement thermique). Il faut préciser que le traitement thermique peut favoriser dans certains cas (à l'issue de fortes déformations et à des températures de traitement très élevées) la recristallisation du matériau. Dans ce cas, il apparaît une germination puis une croissance des germes aux dépens de la matrice déformée. De la même manière, si le traitement thermique inclut un changement de phases (par exemple le cas du changement de phases $\alpha \rightleftharpoons \gamma$), la microstructure est formée de nouveaux grains dont la densité de dislocations est plus faible.

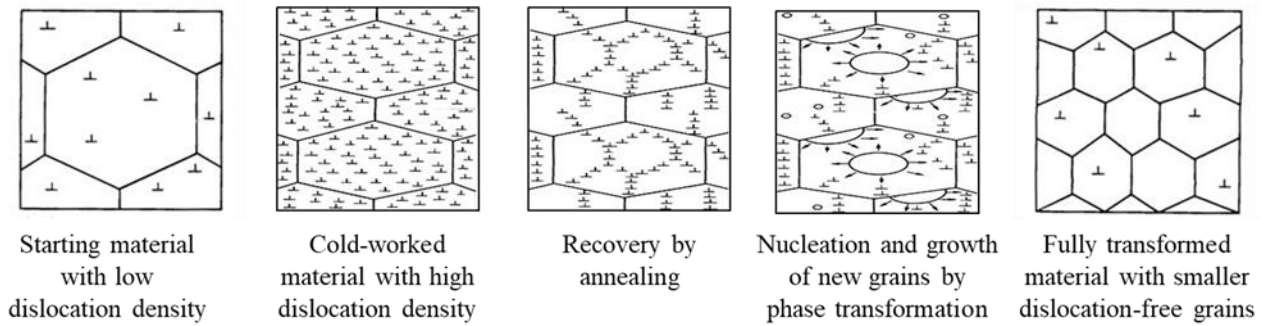


Figure I-33 : Evolution de la microstructure au cours de la déformation à froid et d'un traitement thermique [63]. De gauche à droite, état initial avec peu de dislocation, état déformé avec une forte densité de dislocations, état restauré par annihilation (ou réarrangement), état à l'apparition de la germination et grossissement des nouveaux grains par changement de phases et état composés de nouveaux grains avec peu de dislocations.

L'érouissage augmente tout au long de la déformation du fait de l'érouissage subi par le matériau. Cet érouissage doit être, au-delà d'une certaine limite, réduit pour poursuivre la déformation sans pour autant risquer la fissuration du matériau. La limite fixée dans la bibliographie est une limite de dureté de 400 Hv [110,113]. Pour abaisser cette dureté il faut donc, comme énoncé précédemment, procéder au traitement thermique dans l'optique de recristalliser (ou a minima restaurer) la microstructure d'un acier ODS ferritique ou profiter du changement de phases d'un acier ODS martensitique. Les températures de traitement thermiques sont donc assez élevées dans le cadre des nuances ferritiques pour apporter suffisamment d'énergie et assurer la recristallisation. Dans le cadre des nuances martensitiques il faut atteindre une température qui permette le changement de phases de la ferrite vers l'austénite. Pour ces nuances à changement de phases le refroidissement doit être maîtrisé pour assurer un refroidissement suffisamment lent pour ne pas former de martensite, cette dernière très dure n'est pas favorable à la déformation à froid car plus dure que la ferrite.

La **Figure I-34** présente l'évolution de la dureté au cours d'une gamme de mise en forme d'une nuance martensitique [113]. Il est constaté que les traitements thermiques permettent de réduire la dureté qui augmente graduellement lors des opérations de laminage. Plusieurs traitements thermiques inter-passes sont réalisés pour atteindre un niveau de déformation totale important ($> 100\%$).

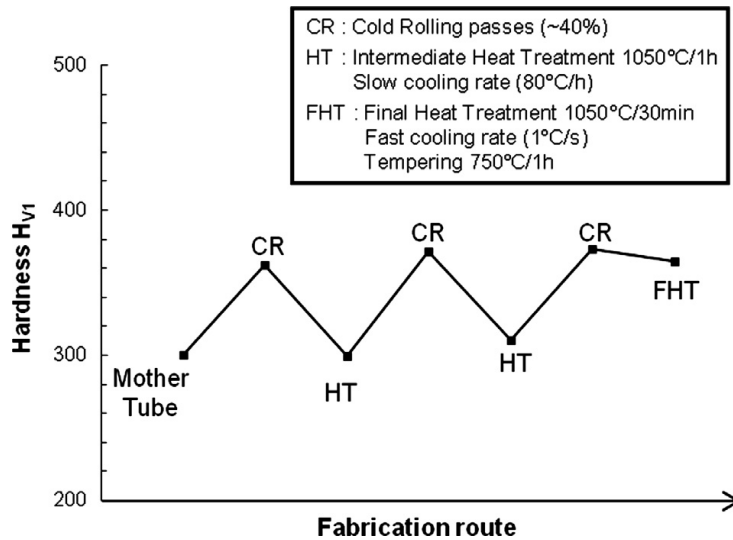


Figure I-34 : Gamme de mise en forme à froid d'un acier ODS martensitique avec un traitement thermique inter-passes dans le domaine austénitique [113].

La Figure I-35 compare les gammes de mise en forme utilisées pour des nuances ODS ferritique et martensitique. Les deux nuances peuvent être mises en forme et subir des déformations totales similaires. Néanmoins, dans le cas de la nuance ferritique les traitements thermiques doivent être effectués à plus haute température [8,114,115] (une centaine à plusieurs centaines de degrés) que pour les nuances martensitiques, cela pour tenter de restaurer ou de recristalliser la microstructure. La recristallisation n'est pas un phénomène facilement atteignable dans ces nuances ferritiques [116]. Au contraire, la présence du changement de phases permet de restaurer facilement la microstructure et facilite donc la mise en forme tout en fournissant une microstructure équiaxe avec des propriétés mécaniques isotropes [69].

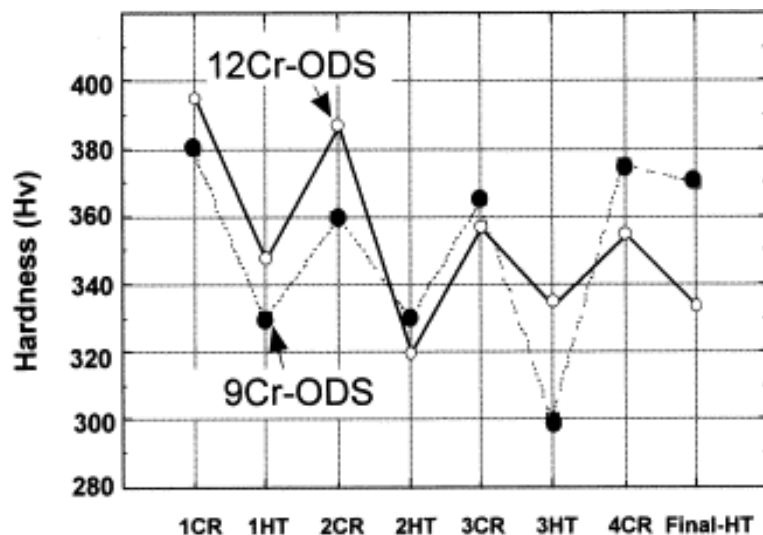


Figure I-35 : Comparaison de la gamme de laminage d'une nuance ODS martensitique (9Cr-ODS) dont le traitement thermique est effectué à 1050°C et une nuance ferritique (12Cr-ODS) dont le traitement thermique est effectué à 1100°C ou 1150°C [10]. Cold Rolling (CR) correspondant à 50% de déformation, Heat Treatment (HT) à 1050°C pour 9Cr-ODS et 1100°C (ou 1150°C) pour 12Cr ODS.

CONCLUSION DU CHAPITRE I

Ce chapitre a permis de faire un état de l'art des notions et connaissances clefs relatives aux aciers ODS martensitiques.

- Les ODS martensitiques sont à l'étude pour répondre aux nouvelles exigences des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na). L'étude de leurs propriétés en fluage est essentielle pour les qualifier comme matériau de gainage combustible.
- L'élaboration des aciers ODS se fait par métallurgie des poudres, la mécanosynthèse ayant pour but de disperser les renforts Y_2O_3 au sein de la poudre d'acier. A l'issue de la mécanosynthèse, la poudre broyée est, le plus souvent, consolidée par les procédés classiques d'extrusion à chaud ou de compaction isostatique à chaud.
- Le processus de chauffage de la poudre permet de précipiter les nano-renforts au sein de la matrice en acier et de former principalement des nano-oxydes de type pyrochlores $Y_2Ti_2O_7$. La matrice en acier respecte la classification habituelle des aciers, c'est-à-dire que deux types de matrice sont répertoriées : ferritique ou martensitique. La différence entre ces deux états est la possibilité, ou non, de disposer du changement de phases à haute température de la ferrite en austénite ($\alpha \rightleftharpoons \gamma$).
- La microstructure des aciers ODS dépend principalement du mode de consolidation. Néanmoins, les nuances ODS martensitiques peuvent présenter des microstructures issues de la germination de nouveaux grains après le changement de phases. La dépendance au procédé de consolidation est donc moins importante pour ces nuances.
- Certains aciers ODS martensitiques présentent une particularité qui modifie la vision de la classification des nuances. En effet, les compositions chimiques et par conséquent les calculs d'équilibre de phases prévoient un changement de phases à haute température alors que les nuances contiennent une fraction de matériau qui reste ferritique. Il s'agit des ODS martensitiques contenant de la ferrite non transformée. Ces nuances d'acier ODS pourraient concilier les avantages des nuances ferritiques et des nuances martensitiques et sont donc très intéressantes du point de vue des applications dans les réacteurs RNR-Na.
- La bibliographie montre de meilleures propriétés de fluage pour les nuances ODS ferritiques que pour les nuances martensitiques. Les mécanismes de fluage semblent être davantage dislocationnels que diffusionnels. Parmi les mécanismes durcissants, celui de la dispersion de nanoparticules est particulièrement efficace, justifiant les meilleures propriétés en fluage des aciers ODS en comparaison des aciers conventionnels.
- La mise en forme est au cœur des applications de gainage de combustible puisqu'il faut transformer une ébauche tubulaire en tube. Les nuances ODS doivent donc répondre à ce besoin et se déformer (sans fissuration). Pour éviter l'endommagement lors des gammes de mise en forme, des traitements thermiques interviennent. Ces traitements peuvent être réalisés à une température moyennement élevée pour les nuances martensitiques en profitant du changement de phases pour restaurer la microstructure. En revanche, les traitements

thermiques doivent être fait à beaucoup plus haute température pour des nuances ODS ferritiques.

Chapitre II.

Matériaux et techniques expérimentales

« Expérimenter, c'est imaginer. »

Friedrich Nietzsche, *Aurore*, 1881.

Contenu du chapitre

II.1. Le procédé d'élaboration des nuances ODS.....	69
II.1.1. La préparation de la poudre.....	69
II.1.2. Les moyens de consolidation	71
II.2. Directions de prélèvement des échantillons.....	72
II.3. Les procédés de caractérisation thermo-physiques	73
II.3.1. La calorimétrie différentielle (DSC).....	74
II.3.2. La dilatométrie	74
II.4. Les procédés de caractérisation de la microstructure.....	76
II.4.1. La microscopie	76
II.4.1.1. Principe généraux.....	76
II.4.1.2. Préparation et analyses des échantillons EBSD	78
II.4.2. La microsonde de Castaing	79
II.4.3. La microscopie électronique en transmission	80
II.4.4. La diffraction des rayons X.....	81
II.4.5. La diffusion des rayons X.....	83
II.4.5.1. Principe de la mesure.....	83
II.4.5.2. Analyse Monte Carlo.....	87
II.5. Les essais mécaniques.....	89
II.5.1. Les essais de nano-indentation	89
II.5.2. Les essais de fluage	89
II.6. Le laminage plan.....	90
II.7. Bilan du Chapitre II.....	92

Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre présente l'ensemble des matériaux étudiés tout au long de ces travaux. Le point fort de cette étude est la maîtrise complète du processus de consolidation depuis l'état pulvérulent jusqu'aux étapes de traitements thermiques des produits consolidés. Ainsi, ce chapitre détaillera les nuances mais aussi les procédés qui ont conduit à leur élaboration. Enfin, les moyens expérimentaux mis en œuvre pour caractériser ces nuances seront présentés tout comme leurs intérêts au regard de cette étude. Un accent particulier sera accordé à la technique de diffusion des rayons X aux petits angles.

II.1. LE PROCEDE D'ELABORATION DES NUANCES ODS

II.1.1. La préparation de la poudre

Les matériaux sont des aciers martensitiques, c'est-à-dire que leur teneur en chrome est inférieure à 13%*m Cr*. La spécification chimique de ces aciers est fournie au prestataire atomiseur *Nanoval* qui s'est vu confier la tâche de réaliser une poudre dont la granulométrie est strictement inférieure à 150 μm . L'atomisation est la seule étape de l'élaboration qui n'est pas réalisée au laboratoire LTME_x. A la réception, la poudre est analysée en granulométrie, pour assurer que la taille maximale spécifiée des grains de poudre est de 150 μm . La chimie est elle aussi vérifiée vis-à-vis des spécifications demandées. Les compositions chimiques des nuances sont présentées [Tableau II-2](#) et [Tableau II-3](#).

Les quatre nuances d'acier de l'étude possèdent une teneur chimique en élément d'alliage identique à l'exception du chrome qui est de 9 – 10 – 11 – 12%*m Cr*. Pour faire référence aux poudres initiales, la codification *xCR* est employée pour se rapporter à la poudre contenant *x*%*m Cr* ([Figure II-19](#)). Les nuances consolidées à partir de ces poudres de base sont qualifiées de « non-renforcées », contrairement aux poudres dites « renforcées ».

Dans le but de réaliser les nuances ODS, une partie des poudres de chacun des quatre lots fournis par l'atomiseur est broyée (mécanosynthèse) avec de l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) et de l'hydruure de titane (TiH_2). Ces poudres dites « renforcées » ne sont plus exposées à l'air ambiant à partir de l'étape de broyage. En effet, les poudres sont stockées sous atmosphère contrôlée (en oxygène, azote et eau), dans des boîtes à gants, à l'issue du broyage.

Les poudres sont broyées dans un attriteur ZOZ CM20 avec des teneurs cibles en renfort de 0,3%*m* Y_2O_3 et 0,1%*m* TiH_2 , soit une quantité de renforts de 0,4%*m*. Le broyage se déroule sous pression atmosphérique d'hélium pur.

A l'issue de l'étape de broyage, les poudres présentent une morphologie de type paillettes et de taille plus ou moins variable comme le montre la [Figure II-1](#). Dans le but d'assurer une homogénéité de broyage au sein du matériau consolidé, une opération de tamisage est réalisée. Cette opération,

toujours sous atmosphère contrôlée, vise à cribler les grains de poudre broyée de taille supérieure à $150 \mu m$. Les poudres inférieures à $150 \mu m$ sont par la suite référencées comme étant xBR , où x est la quantité massique de chrome dans la poudre (Figure II-19).

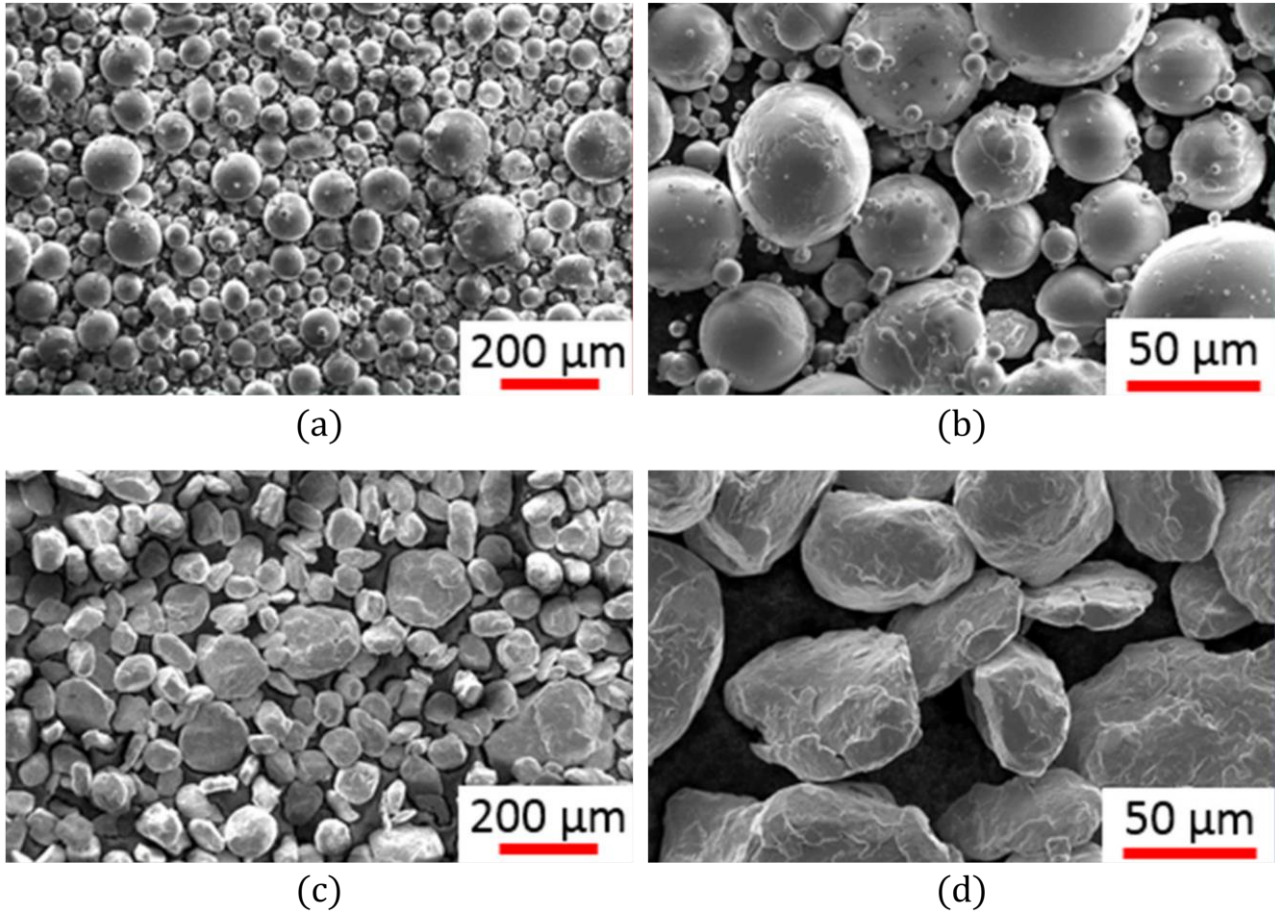


Figure II-1 : Morphologie des poudres d'acier à l'état atomisé (a) (b) et à l'état broyé avec les renforts Y_2O_3 et TiH_2 , d'après les travaux de Vasquez [117].

Afin de consolider les poudres en un matériau massif, il est nécessaire de les insérer dans des gaines qui les protègent lors des traitements thermiques à haute température, notamment au moment de la consolidation. La Figure II-2 détaille de manière schématique une gaine de filage. Cette étape se fait à l'air ambiant pour les nuances « non-renforcées » et sous atmosphère contrôlée pour les nuances « renforcées ». Le remplissage des gaines se fait par l'orifice appelé queusot. Au fur et à mesure du remplissage, la gaine subit des étapes de vibration afin de garantir un remplissage complet de la gaine et une densité relative de la poudre maximale. La densité de la poudre mise en gaine est finalement proche de la densité tapée de la poudre. Du fait de la morphologie des grains des poudres broyées qui ne sont pas sphériques, leur densité tapée est plus faible que celles des poudres non-broyées. Par conséquent, la quantité de poudre mise en gaine est plus faible dans le cas des matériaux renforcés que pour les matériaux non-broyés (le volume de la gaine à remplir étant identique). Une gaine pour le procédé d'extrusion comporte environ $1800 g$ de poudre broyée et $2100 g$ de poudre non broyée.

Au terme de l'étape de remplissage, la gaine remplie de poudre est reliée, via le queusot, à un système de dégazage. Ce système de dégazage consiste en un équipement de pompage au vide de la gaine, elle-même placée dans un four. L'objectif est de désorber les espèces gazeuses, en particulier, l'eau contenue dans la poudre. En effet, bien que le contrôle de l'atmosphère de la poudre soit rigoureux tout au long des étapes de mise en gaine, la poudre peut encore contenir de l'eau, notamment issue des étapes de post-atomisation.

Dès lors que le dégazage est suffisant, la gaine est scellée. Au cours de cette étape l'atmosphère de dégazage est figée au sein de la gaine. La poudre contenue dans la gaine est désormais prête à être consolidée. La poudre broyée n'a donc jamais été en contact avec l'atmosphère depuis son broyage jusqu'à sa consolidation.

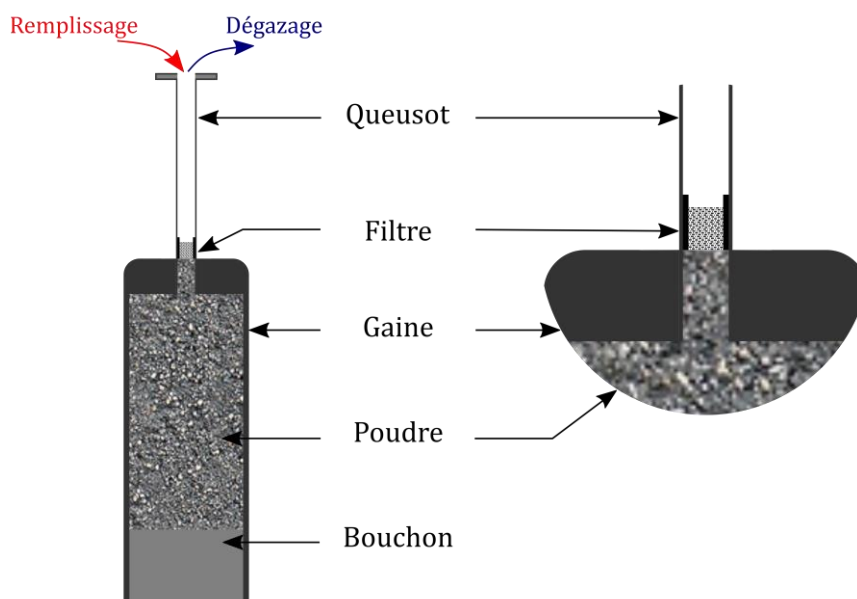


Figure II-2 : Schéma d'une gaine de filage.

II.1.2. Les moyens de consolidation

Pour transformer la poudre mise en gaine, deux moyens de consolidation sont employés au cours de ces travaux : l'extrusion à chaud (ou filage) et la compaction isostatique à chaud (CIC). La Figure II-3 schématise le principe de ces deux techniques.

Le premier moyen est une technique classique pour élaborer un produit long, destiné à l'obtention d'un tube sans soudure. Dans le cas présent, c'est un produit à l'état de barre qui est élaboré. La barre filée est de diamètre 23 mm, le rapport d'extrusion étant de 9,8. Les températures de filage sont regroupées sur la Figure II-19. Selon les nuances, la température de filage est de 1050°C ou 1100°C, c'est-à-dire à l'état austénitique. Le refroidissement du produit consolidé se fait à l'air libre et n'est pas contrôlé. Dans le cadre des nuances de cette étude, à changement de phases, l'état brut de filage peut donc être très variable selon la vitesse de refroidissement le long de la barre. Un gradient de vitesse de refroidissement existe donc le long de la barre. En particulier, une vitesse très

importante peut conduire à la transformation de l'austénite en martensite, et à l'inverse une faible vitesse transformera l'austénite en ferrite.

Une partie des nuances (renforcées et non-renforcées) est consolidée par CIC. La procédure de CIC consiste en une montée en pression et en température pour atteindre les conditions de compaction suivantes : $1100^{\circ}\text{C} - 1\text{h} - 1500\text{ bar}$. La descente en température se fait avec une vitesse de l'ordre de $0,22^{\circ}\text{C}/\text{s}$. Contrairement au filage, la CIC permet de connaître l'état métallurgique à l'issue de la consolidation puisque la vitesse de refroidissement est maîtrisée.

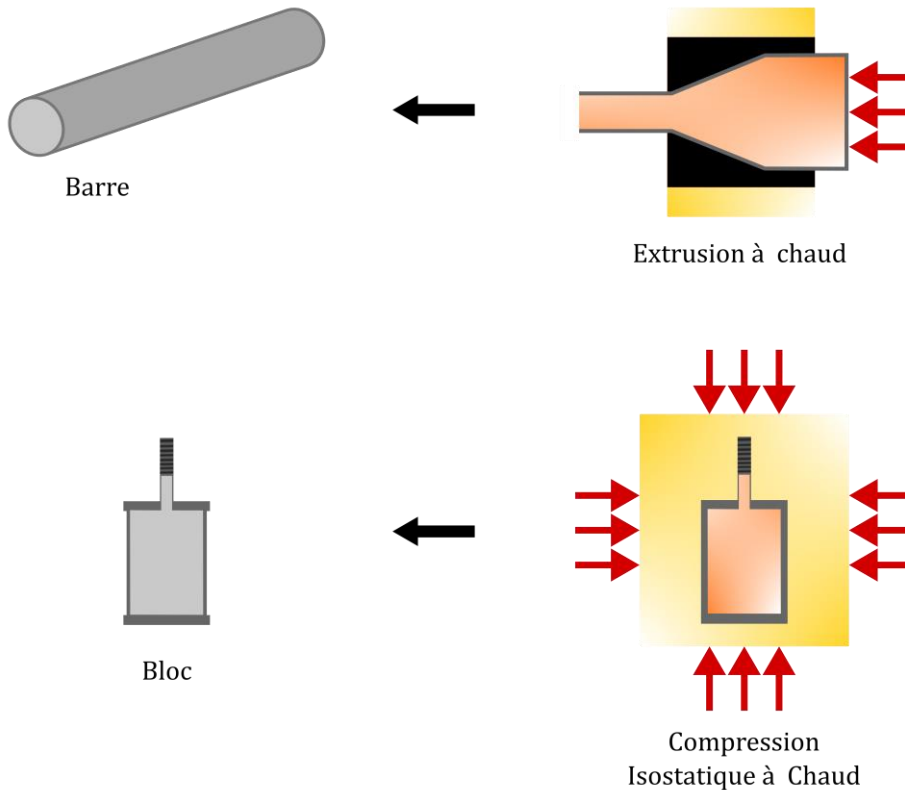


Figure II-3 : Comparaison du principe de consolidation par extrusion à chaud et par compaction isostatique à chaud.

L'ensemble de ce processus d'élaboration puis de consolidation par extrusion à chaud ou CIC est résumé sur la [Figure II-18](#) (§II.7).

II.2. DIRECTIONS DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS

Les matériaux consolidés par le procédé d'extrusion à chaud possèdent des orientations privilégiées conférées par la déformation uniaxiale de l'extrusion. Concernant la morphologie des grains, la microstructure filée est allongée dans la direction de filage. Les orientations cristallographiques sont elles aussi dépendantes de cette déformation uniaxiale de l'extrusion. La [Figure II-4](#), présente les directions de prélèvement dans la barre extrudée.

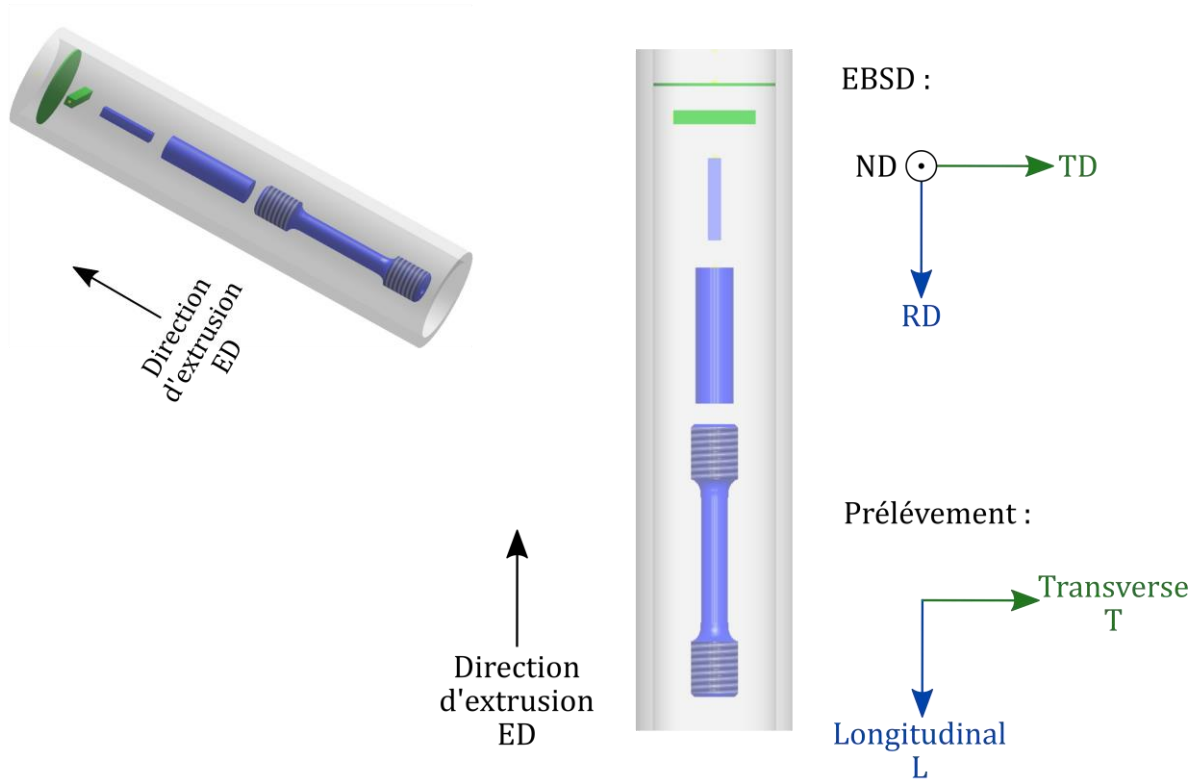


Figure II-4 : Schéma des directions de prélèvement des échantillons.

Les observations microscopiques sont effectuées sur des sections longitudinales (parallélépipède bleu sur la Figure II-4). En revanche les analyses par diffraction des rayons X sont plutôt faites dans la direction transverse (disque vert sur la Figure II-4) pour s'affranchir d'une morphologie granulaire anisotrope liée à l'extrusion (§I.2.3.). Ajouté au repère de prélèvement, le repère d'analyse EBSD est aussi présenté. Le détail de cette technique d'observation sera présenté ultérieurement (§II.4.1.2.). Ce repère permet d'identifier que la direction RD est équivalente à la direction longitudinale L. Du fait de la géométrie cylindrique les directions ND et TD sont équivalentes et identiques à la direction transverse T.

II.3. LES PROCÉDES DE CARACTÉRISATION THERMO-PHYSIQUES

La particularité des nuances martensitiques est d'exhiber un changement de phases à haute température, généralement voisin de 850°C pour les grade industriels à $9\%m\text{ Cr}$ comme le Grade 91 [118]. La caractérisation des changements de phases est donc essentielle pour, dans un premier temps, cibler la température critique de changement de phases. Pour ce faire, plusieurs techniques expérimentales sont utilisées parmi lesquelles : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la dilatométrie.

II.3.1. La calorimétrie différentielle (DSC)

Le principe de la DSC consiste en une mesure précise tout au long de l'échantillon grâce à plusieurs thermocouples de la température. Cette valeur de température est comparée en permanence à une référence. La différence de température est convertie, de par la calibration de l'équipement, en flux de chaleur. Les échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence, en fonction d'une consigne de température de l'échantillon sont connus. Ainsi, au chauffage le changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ fournit un signal endothermique tout comme la transition magnétique (Point de Curie). Au contraire, au refroidissement ces transformations sont exothermiques. La précipitation de particules de seconde phase produit elle aussi une réaction exothermique au chauffage. Le creuset peut contenir plusieurs grammes d'acier, par conséquent le volume analysé est important rendant meilleur le rapport signal/bruit. Dans le cadre de cette étude, la taille de l'échantillon a été maximisée pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit possible. Les échantillons sont normalisés pour l'ensemble des essais, un cylindre de diamètre $5,5 \text{ mm}$ et de hauteur 20 mm , ils ont (selon les nuances) une masse de l'ordre de 4 g . L'expérience est réalisée sous atmosphère d'argon haute pureté. L'équipement employé est une DSC SETARAM MHTC96.

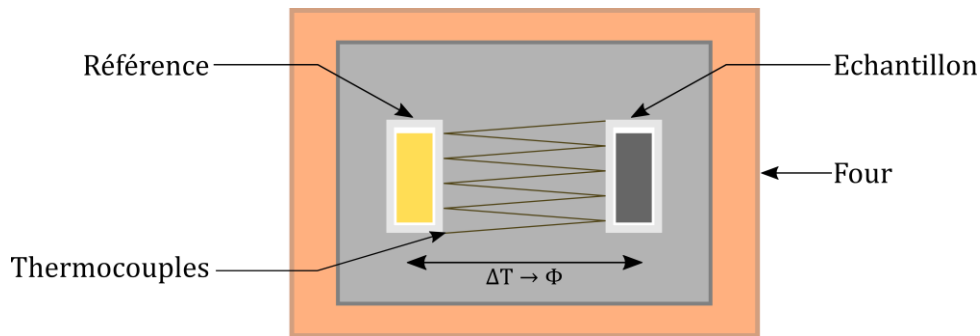


Figure II-5 : Schéma d'une DSC.

II.3.2. La dilatométrie

La dilatométrie est une technique d'analyse dont le but est de mesurer la variation dimensionnelle d'un échantillon au cours d'un processus thermique. En particulier, cette technique permet d'évaluer le coefficient de dilatation thermique d'un matériau. La dilatométrie permet aussi de détecter les variations dimensionnelles liées aux transformations allotropiques. Pour l'acier, la structure cubique centrée de la ferrite a un paramètre de maille de l'ordre de $2,886 \text{ \AA}$, tandis que ce paramètre est plutôt de $3,656 \text{ \AA}$ pour l'austénite cubique à faces centrées. Dans le cas du changement de phases de la ferrite vers l'austénite ($\alpha \rightarrow \gamma$), ce changement de phases se traduit par une extension de l'échantillon qui est mesurée par le dilatomètre du fait de la différence de paramètres de maille entre les deux phases. La dilatométrie permet donc de relever les températures de changement de phases. L'appareil utilisé est un dilatomètre de trempe ADAMEL-LHOBARGY DT1000. Ce dispositif permet d'étudier les changements de phases sur des plages de température relativement importantes et pour des vitesses de chauffe et de refroidissement très variées. Le gaz porteur utilisé au cours des

expériences est de l'hélium haute pureté. Au cours de ces travaux, la plage de températures maximale utilisée est de $[25 ; 1200] \text{ }^\circ\text{C}$, pour une plage de vitesses de $[0,08 ; 10] \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces plages de fonctionnement sont bien plus larges que celles offertes par les analyses de DSC. L'étude des trempes est donc possible sur le dilatomètre. Le dilatomètre est, entre autre, utilisé pour l'obtention des diagrammes Temps-Refroidissement-Continu (TRC). Les échantillons analysés ont la géométrie d'une allumette de $12 * 2 * 2 \text{ mm}^3$. La variation dimensionnelle mesurée par la canne mobile est celle de la dimension longue de l'échantillon. Dans le cadre des nuances consolidées par filage, le choix fait est celui de prélever les éprouvettes telle que la dimension longue soit parallèle à la direction d'extrusion (échantillon bleu sur la [Figure II-4](#)). Ce choix est détaillé dans l'[annexe VII.2.](#). De plus, le suivi de l'allongement de l'échantillon en fonction de la température permet d'établir le coefficient de dilatation thermique apparent du matériau. Il est important de noter que le contrôle de la température est extrêmement précis du fait du thermocouple directement soudé à la surface de l'échantillon.

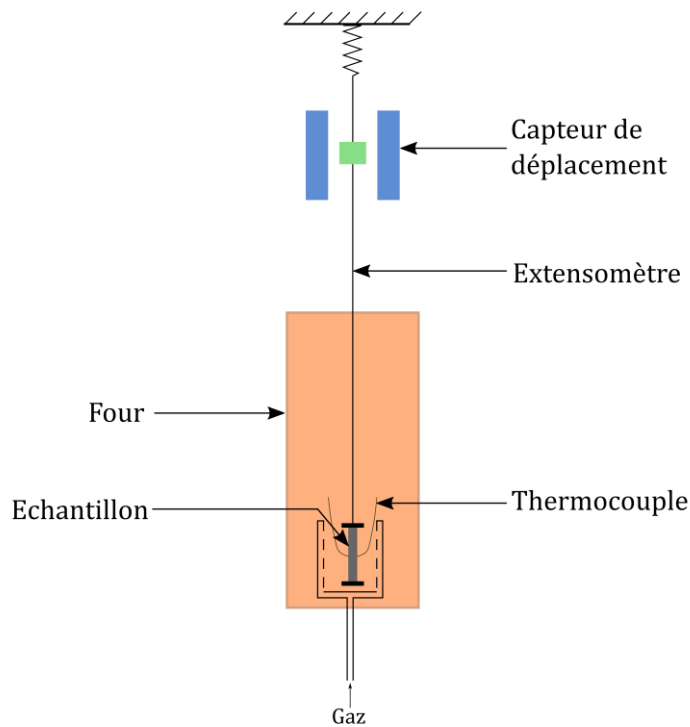


Figure II-6 : Schéma d'un dilatomètre.

II.4. LES PROCÉDES DE CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE

Les techniques d’observations utilisées au cours de ces travaux regroupent d’une part, les techniques fournissant des images (microscopie), mais aussi les procédés d’analyse de la structure ou de la composition chimique élémentaire de la matière (EBSD, diffraction et diffusion des rayons X, microsonde de Castaing).

II.4.1. La microscopie

II.4.1.1. Principe généraux

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d’imagerie et d’analyse de la microstructure. Contrairement à la microscopie conventionnelle (microscopie optique), elle repose non pas sur l’interaction de l’échantillon avec la lumière mais avec un faisceau d’électrons.

Le faisceau d’électrons qui impacte la surface de l’échantillon interagit sur une profondeur pouvant aller jusqu’à quelques micromètres. En raison de la forme de ce volume d’interaction entre la matière et le faisceau d’électrons, il est appelé « poire d’interaction ». La [Figure II-7](#) schématise les zones d’échappées des signaux émis.

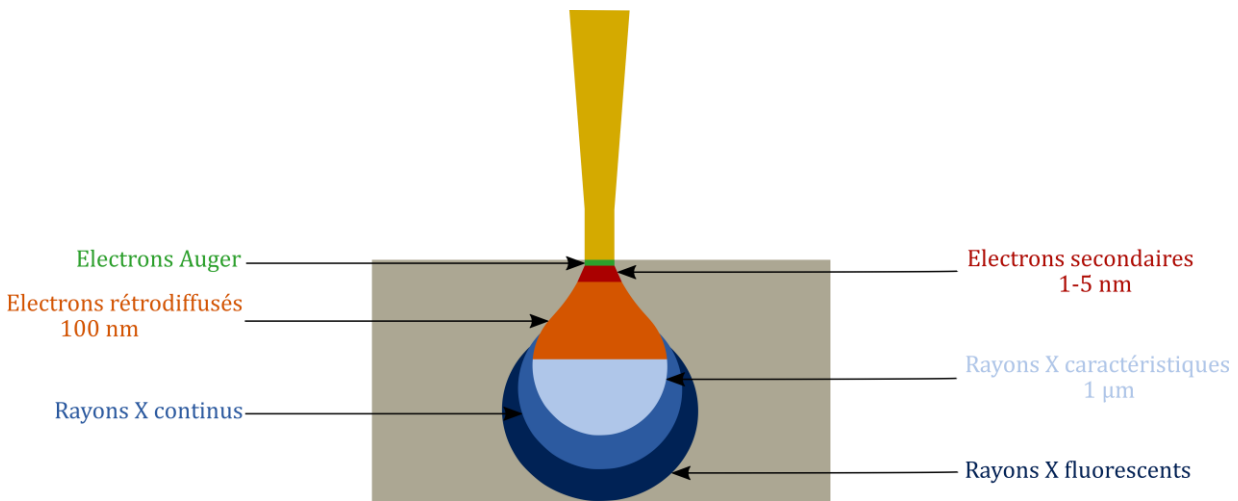


Figure II-7 : Schéma de la poire d’interaction entre le faisceau d’électrons incident et la matière.

Il faut noter que seule une faible épaisseur est étudiée, de l’ordre de $1 \mu m$. Plusieurs types d’interactions entre le faisceau d’électrons et la matière permettent de produire des rayons émis de nature différente.

Les électrons secondaires proviennent de l’interaction inélastique sur l’ensemble de la poire d’interaction mais ce sont seulement ceux sur une profondeur de quelques nanomètres qui seront émis en dehors de l’échantillon. Ils sont principalement utilisés pour révéler les contrastes topographiques, très utiles pour décrire les faciès de rupture ou la géométrie des poudres.

Les électrons rétrodiffusés sont, pour leur part, la conséquence de l’interaction élastique du faisceau électronique avec la matière. Les détecteurs de ces électrons sont extrêmement sensibles à la composition chimique locale. En effet, plus les atomes sont lourds (Numéro atomique important),

plus ils réémettront d'électrons rétrodiffusés. Le signal d'électrons rétrodiffusés permet de fournir un contraste sensible à la composition chimique.

L'émission d'un rayonnement X est aussi utilisée. Impacté par le faisceau d'électrons un atome ionisé va émettre un photon X en revenant à son état fondamental. Ce rayonnement X contient une information assez profonde (jusqu'à plusieurs micromètres). Un spectromètre à sélection d'énergie de ces rayons X (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) va analyser les photons émis (d'une profondeur – dépendant de Z et de l'énergie du faisceau incident – pouvant aller jusqu'à quelques micromètres) et permet de fournir une information sur la chimie. Néanmoins, pour détecter un élément, l'énergie du faisceau d'électrons incident doit, au moins, être supérieure à l'énergie d'ionisation de la raie caractéristique de l'élément chimique à analyser. En pratique, il est recommandé d'avoir une énergie incidente au moins deux fois supérieure.

La microscopie électronique à balayage permet depuis les années 1990 de réaliser des cartographies d'orientations cristallines. Ce sont les cartographies d'EBSD (Electron BackScatter Diffraction). Un dispositif EBSD est illustré sur la [Figure II-8](#).

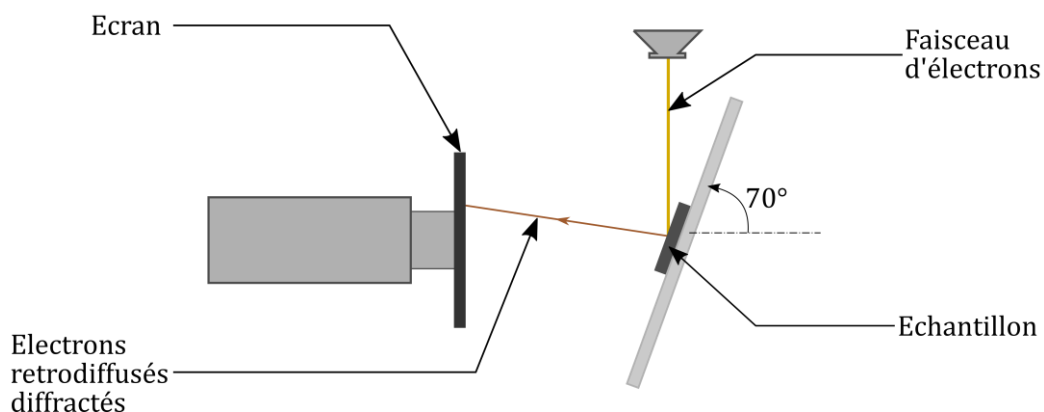


Figure II-8 : Schéma de principe d'un dispositif d'EBSD.

Le phénomène physique qui permet la construction de cartographies EBSD a été découvert dès 1928 par Nishikawa et Kikuchi [119]. Ce sont les électrons rétrodiffusés qui diffractent avec les plans cristallins et sont renvoyés, du fait de l'interaction élastique, avec une énergie suffisante et proche de celle du faisceau incident. Les conditions de diffraction de Bragg sont nécessairement réunies pour assurer la diffraction. En effet, parmi l'ensemble de ces électrons, une partie est nécessairement, par statistique, dans les conditions de diffraction de Bragg avec les plans atomiques. L'intersection des cônes de diffraction avec l'écran du détecteur ([Figure II-9](#)) forme un diagramme de Kikuchi. Les bandes observées sur le détecteur correspondent à des plans cristallographiques. A noter que l'échantillon est fortement incliné par rapport au faisceau incident (70°). Cette valeur d'inclinaison est confirmée par des simulations Monte Carlo qui ont démontré que cette inclinaison maximise le rendement de la rétrodiffusion [120].

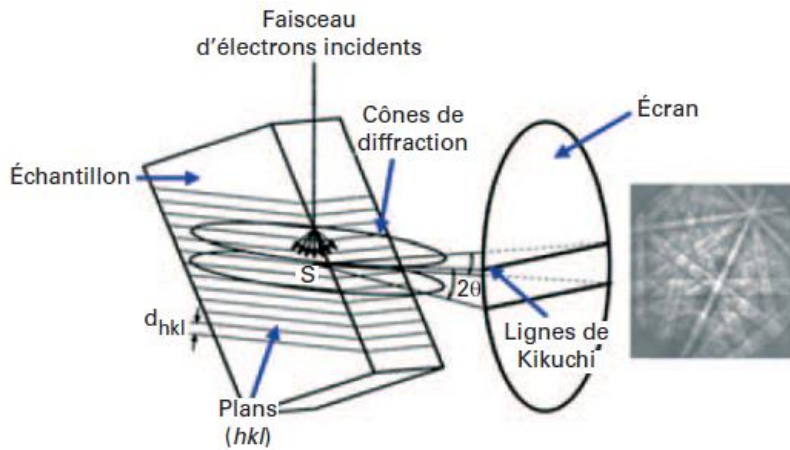


Figure II-9 : Schéma de formation d'un diagramme de Kikuchi [120].

La donnée brute de l'EBSD est donc une succession de diagrammes de Kikuchi qui correspondent à chacune des positions de la surface de l'échantillon scanné. La lecture des diagrammes permet, notamment à partir de la transformée de Hough, la création de la cartographie d'Indice de Qualité (IQ) qui représente la qualité du diagramme de diffraction. Par qualité, il faut comprendre, visibilité du contraste des bandes de diffraction du diagramme comme montré sur la [Figure II-9](#). Cet indice de qualité (ou contraste de bandes) dépend notamment de la qualité de la surface analysée mais aussi de certaines caractéristiques des grains comme leur taille et leur niveau de déformation plastique. Par ailleurs, l'indexation des diagrammes de Kikuchi permet de fournir l'orientation cristallographique de chacun des points scannés. La difficulté de la technique est donc l'indexation des diagrammes de Kikuchi. Cette indexation mathématique est aujourd'hui extrêmement rapide ce qui ouvre le champ à de nouvelles possibilités comme des essais mécaniques *in situ* ou à des températures importantes (jusqu'aux alentours de 800°C). L'orientation cristallographique connue, il est possible de reconstruire les grains et donc d'obtenir un grand nombre d'informations concernant la microstructure.

La qualité des diagrammes de Kikuchi et donc la qualité des cartographies est extrêmement dépendante de la surface analysée. Ainsi, elle doit faire l'objet d'une préparation minutieuse et, au possible, la plus reproductible. Cependant, d'un échantillon à l'autre l'indice de qualité varie significativement du fait de différences, même infimes, des propriétés de la surface observée.

II.4.1.2. Préparation et analyses des échantillons EBSD

Les échantillons préparés sont polis mécaniquement à l'aide de solutions diamantées de $9\ \mu\text{m}$ à $1\ \mu\text{m}$. Enfin, une étape de polissage vibrant pendant quatre heures avec une solution de silice colloïdale est effectuée.

Dans le cadre de ces travaux, les échantillons analysés sont majoritairement décrits par des cartographies de $100 * 50\ \mu\text{m}^2$ acquises avec un pas de $50\ \text{nm}$ ou de $400 * 400\ \mu\text{m}^2$ avec un pas de $200\ \text{nm}$. Chacune de ces cartographies est acquise avec un pas permettant la description des grains. Il faut noter que la plus petite cartographie a pour but de décrire avec une plus grande résolution les grains tandis que la cartographie de plus grande taille fournit une image de la répartition des

différents types de grains. Ces deux types de cartographies permettent donc de décrire la microstructure à différentes échelles. L'équipement utilisé est un microscope à canon à émission de champ ZEIS SIGMA HD équipé d'un système TSL-EDAX OIM et d'une caméra NORDIF UF 1100. Le traitement des données est réalisé via le logiciel OIM Analysis de la société EDAX. Pour définir un grain, si la désorientation maximale entre deux pixels n'excède pas 15° alors ces deux pixels appartiennent au même grain. La taille minimal d'un grain est de cinq pixels. Le traitement débute toujours par un nettoyage des cartographies afin de retirer les points mal ou non indexés. Pour ce faire une itération de la fonction « clean up grain dilation » est effectuée avec les paramètres de définition d'un grain, c'est-à-dire que les pixels non indexés sont rattachés au grain le plus proche en respectant une taille minimal de grain de cinq pixel et une désorientation maximal de 15° entre deux pixels. Le code couleur utilisé pour le tracé des cartographies d'orientations (IPF) est défini par la **Figure II-10**. Les analyses EBSD permettent aussi de fournir les figures de pôles. Pour cela, la distribution des fonctions d'orientation est calculée par une série harmonique de rang 34.

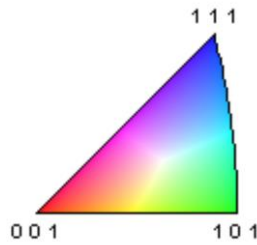


Figure II-10 : Code couleur pour l'analyse des cartographies d'orientations (IPF)

II.4.2. La microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing (ou microanalyse X) est une technique d'analyse de la chimie des matériaux par analyse des rayons X émis par la matière à la suite d'un bombardement d'électrons. Le nom de cette sonde est dû à son inventeur Raymond Castaing en 1951 lors de ses travaux de thèse.

Le faisceau incident à haute énergie bombarde la surface à analyser. Les électrons incidents provoquent l'excitation de certains électrons des cortèges électroniques des atomes constituant la matière. De façon à se désexciter, l'émission d'un photon X se produit. La **Figure II-7** rappelle à quelle profondeur d'analyse dans le matériau se produit l'interaction X. L'analyse de l'émission X permet d'identifier l'élément chimique responsable. Deux techniques sont alors possibles : l'analyse par dispersion d'énergie (EDS en anglais) ou la dispersion de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy, en anglais). La première est la technologie principalement utilisée au sein d'un microscope électronique, mais la résolution n'est pas très élevée et le rapport signal/bruit n'est pas aussi bon que la dispersion de longueur d'onde. Les microsondes utilisent donc la deuxième technologie qui permet, par exemple, de détecter des éléments sous forme de traces et qui seraient inclus dans le bruit de fond d'une analyse EDS. La sélection des rayons X par les cristaux monochromateurs permet donc d'identifier la présence d'éléments chimiques, mais aussi via les intensités mesurées, d'effectuer une quantification précise de chacun de ces éléments. La

représentation schématique d'un équipement de microanalyse X est fournie par la [Figure II-11](#). Elle permet de visualiser le cristal qui décompose les rayons X et les envoie, suivant leur nature vers le compteur qui fournit la quantification de l'élément.

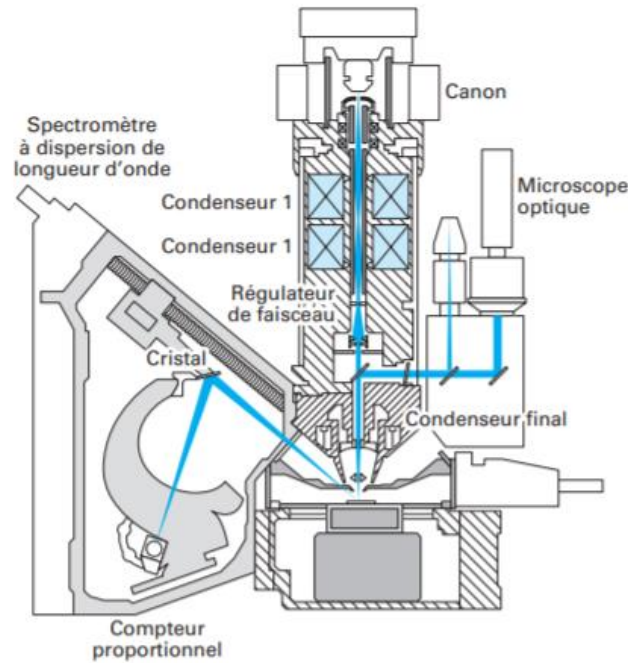


Figure II-11 : Schéma d'une colonne de microsonde de Castaing [121].

Dans le cadre de la thèse, l'appareil utilisé est une microsonde de type Cameca SX100, équipée de quatre cristaux PC2, TAP, LLIF et LPET, située au laboratoire ENSCL de Lille. La tension d'accélération est de 15 *kV* et le courant de 10 *nA*

II.4.3. La microscopie électronique en transmission

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) permet l'observation microstructurale des matériaux jusqu'à détecter des objets de taille nanométrique. La formation des images se base, comme pour la microscopie électronique à balayage, sur l'interaction électron/matière. Cependant, ce n'est pas le faisceau diffracté qui est utilisé mais le faisceau transmis dans l'épaisseur de l'échantillon. Il est donc nécessaire de l'amincir. Pour ce faire, deux solutions peuvent être envisagées : l'électropolissage ou l'amincissement par faisceau d'ions. Pour cette étude, la première solution a été employée. Une solution de 90% d'éthanol et de 10% d'acide perchlorique est alors utilisée.

Le MET permet de réaliser des images de la microstructure à l'échelle de quelques micromètres et d'observer des objets nanométriques. Il permet aussi de réaliser des clichés de diffraction et donc de discriminer les structures cristallographiques. Le cas échant, il est possible de distinguer des phases de natures cristallographiques différentes ou encore de déterminer l'orientation d'un grain grâce aux clichés de diffraction. Dans la présente étude, le MET est principalement utilisé pour l'observation et la quantification des nano-oxydes. L'équipement utilisé est un microscope JEOL 2100.

II.4.4. La diffraction des rayons X

Contrairement aux techniques d'analyses microstructurales détaillées précédemment, la diffraction des rayons X ne fait pas intervenir un faisceau d'électrons mais un faisceau de rayons X.

Afin de rendre compte de la disposition des atomes au sein de la structure cristallographique la diffraction des rayons X s'avère être un outil très efficace. C'est l'une des principales méthodes pour étudier l'ordre des structures cristallines. En effet, la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de l'angström ce qui représente l'ordre de grandeur des distances interatomiques des cristaux.

Notamment, la diffraction des rayons X est utile pour distinguer des phases qui possèdent un arrangement cristallin différent. La différenciation d'une structure cubique centrée d'une structure cubique à faces centrées est assez aisée car les plans atomiques diffractant ne sont pas les mêmes.

Le faisceau de rayons X de longueur d'onde λ incident sur un ensemble de plans réticulaires (hkl) avec un angle d'incidence θ est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-1})$$

Cette loi signifie que le plan réticulaire diffracte à la condition que la différence de marche δ soit constructive, c'est-à-dire qu'elle soit égale à un multiple de la longueur d'onde du faisceau incident. La différence de marche étant ici $\delta = 2d_{hkl} \sin(\theta)$. n représente l'ordre de la diffraction, une diffraction d'ordre n peut s'interpréter comme étant une diffraction du premier ordre distant de $\frac{d_{hkl}}{n}$.

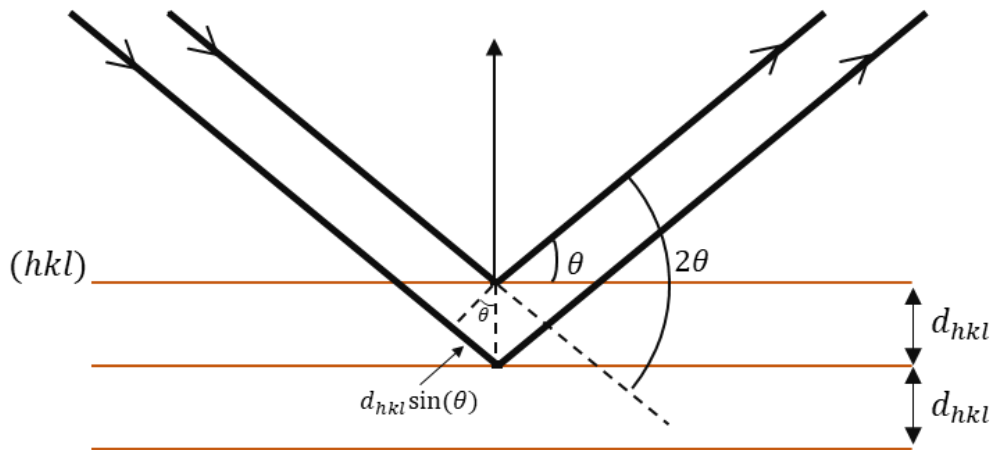


Figure II-12 : Schéma de la diffraction de Bragg.

La loi de Bragg étant une condition nécessaire mais non suffisante pour qu'il y ait diffraction, il est nécessaire que l'intensité diffractée soit non nulle. Pour cela, il faut introduire le facteur de structure F_{hkl} dont la norme au carré est proportionnelle à l'intensité diffractée.

$$F_{hkl} = \sum_{j \text{ atomes}} f_j e^{-2i\pi(x_j h + y_j k + z_j l)} \tag{II-2}$$

Où :

- f_j est le facteur de diffusion atomique de l'atome j ;
- x_j, y_j, z_j sont les coordonnées de l'atome j dans la maille cristalline.

Ainsi, lorsque ce facteur de forme est nul, le plan hkl correspondant ne diffracte pas même si la loi de Bragg est vérifiée. Les règles d'extinction pour les deux structures cubique centrée (ferrite) et cubique à faces centrées (austénite) sont les suivantes :

- Cubique centré : diffraction si $h + k + l$ pair ;
- Cubique à faces centrées : diffraction si h, k, l sont de la même parité.

hkl	Cubique centrée	Cubique à faces centrées
100	—	—
110	110	—
111	—	111
200	200	200
210	—	—
211	211	—
220	220	220

Tableau II-1 : Principaux plans diffractant des mailles cubique centrée et cubique à faces centrées.

De manière expérimentale, le dispositif le plus courant est un montage comprenant un ou deux goniomètres pour capter le faisceau incident mais aussi le faisceau diffracté. Pour balayer la plage d'angle et rechercher la zone angulaire diffractant deux types de dispositifs peuvent exister. Le premier est un dispositif où l'échantillon est fixe et c'est la source de rayons X qui est mobile pour assurer le balayage angulaire. Le second est un montage opposé au premier, cette fois c'est l'échantillon et les détecteurs qui sont mobiles et la source est fixe. L'échantillon subit donc une rotation d'angle θ sur une plage considérée pour rechercher les positions angulaires qui satisfont, d'une part, les conditions de Bragg et d'autre part, les règles d'extinction. L'angle θ étant connu, il est possible de remonter à la distance interréticulaire d_{hkl} caractéristique de la structure cristalline. Dans le cadre de ces travaux, l'appareil employé est un Philips X'pert du laboratoire IMPMC de Sorbonne Université. Une cellule chauffante Anton Paar HTK est utilisée afin d'étudier la diffraction à 1050°C. L'ensemble des mesures, à température ambiante ou à plus hautes températures, se déroule

sous un vide de 10^{-3} *mBar*. Le tube de rayons X employé est une source de cobalt de longueur d'onde $\lambda = 1,79$ Å.

II.4.5. La diffusion des rayons X

II.4.5.1. Principe de la mesure

L'objectif des analyses de diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA ou SAXS en anglais) est de caractériser des objets de petites tailles contenus dans une matrice.

Plusieurs domaines d'application utilisent cette technique, notamment la chimie pour déceler les petits précipités au sein d'une solution ou encore la biologie pour caractériser les structures de protéines, par exemple. Les particules décelables sont de l'ordre du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de nanomètres au sein d'une matrice solide ou liquide.

Cette technique est tout particulièrement intéressante dans le cas des aciers ODS car elle permet de caractériser les nano-oxydes au sein de la matrice métallique.

La SAXS repose sur l'interaction des rayons X avec la matière. Contrairement à la diffraction des rayons X, ce n'est pas la diffraction du faisceau incident qui est étudiée mais sa transmission. Le faisceau incident qui impacte l'échantillon se voit en partie absorbé et en partie transmis. Le faisceau transmis contient alors des informations sur la structure de la matière. La nature des informations contenues au sein du faisceau transmis repose sur les interactions que subit le faisceau incident avec la matière. Les particules dispersées dans la matrice sont rendues détectables grâce au contraste électronique qui existe entre ces particules et la matrice qui les contient. Ce contraste étant établi, il faut ensuite reconstruire cette information afin qu'elle soit utilisable. Contrairement à d'autres techniques de microscopie, la SAXS ne fournit pas une image des objets contrastés. En effet, il n'existe pas de système de lentille capable de reconstruire l'image. Il faut donc faire appel à une reconstruction mathématique du signal transmis (la figure de diffraction) enregistré par le détecteur. La [Figure II-13](#) représente schématiquement ce principe de fonctionnement de la SAXS.

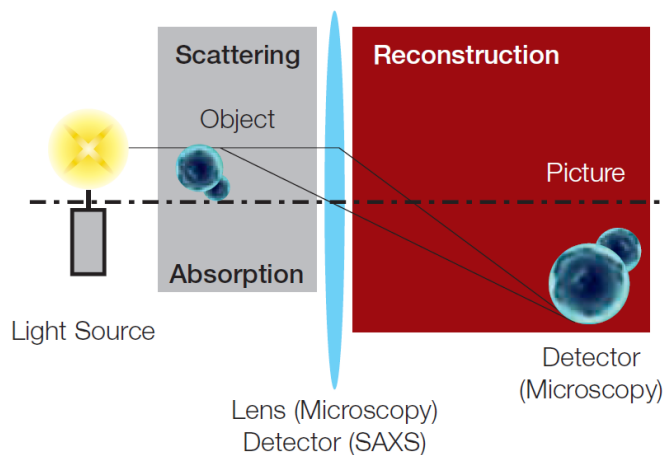


Figure II-13 : Schéma illustrant le principe de la SAXS en comparaison de la microscopie conventionnelle [122].

La mesure de SAXS s'effectue en transmission ce qui offre une information volumique au sein du faisceau transmis.

Parmi les deux interactions entre le rayon incident et la matière, la diffraction du rayon incident est l'information la plus pertinente car c'est elle qui contient l'information sur la nano-précipitation. L'absorption doit, quant à elle, être minimale car elle réduit l'intensité du signal transmis. L'absorption étant proportionnelle à la densité de l'échantillon et à son épaisseur, elle limite l'épaisseur des échantillons pouvant être analysée. Les échantillons ont une épaisseur de l'ordre de 75 μm pour satisfaire au mieux cette problématique.

Si la diffraction est l'information la plus pertinente, il faut encore que les objets analysés (la nano-précipitation) diffractent. Ces objets diffractent lorsque leur taille est de l'ordre de la longueur d'onde du faisceau incident. Pour rappel, la longueur d'onde d'un faisceau de rayons X est de l'ordre du nanomètre, rendant donc possible la diffraction de nano-objets. C'est ainsi, que cette technique est particulièrement intéressante dans le cas des aciers ODS puisque les renfort d'oxydes recherchés sont de l'ordre du nanomètre.

Pour caractériser l'information transmise, il faut introduire le vecteur de diffusion qui est la différence entre les vecteurs d'onde incident et diffusé (transmis) :

$$q = \vec{k}_i - \vec{k}_d \qquad |q| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \phi \qquad \text{(II-3)}$$

Avec :

- λ : longueur d'onde du faisceau ;
- ϕ : angle entre les faisceaux incident et diffusé.

Pour chacun des faisceaux diffusés, il faut donc définir une intensité de diffusion. Elle s'écrit :

$$I_q = I_0 * \rho^2 * V^2 * P_q \qquad \text{(II-4)}$$

Avec :

- I_0 : l'intensité du faisceau incident ;
- V : le volume des particules considéré ;
- ρ : la densité électronique ;
- P : le facteur de forme.

Ainsi, pour une population de précipités de densité électronique ρ_p au sein d'une matrice de densité électronique ρ_m , l'intensité diffusée est :

$$\Delta I(q) = I_0 * V^2 * P(q) * (\rho_p - \rho_m)^2 = I_0 * V^2 * P(q) * \Delta\rho^2 \quad (\text{II-5})$$

Pour un ensemble de N particules différentes poly dispersées et correctement diluées dans la matrice, l'intensité diffusée est :

$$\Delta I(q) = I_0 * \sum_{i=1}^N V_i^2 * \Delta\rho_i^2 * P_i(q) \quad (\text{II-6})$$

Il faut noter que cette dernière équation peut être simplifiée si l'on suppose que les particules sont sphériques, en particulier V_i et $P_i(q)$ peuvent être exprimés suivant les propriétés géométriques d'une sphère. Le contraste électronique $\Delta\rho$ entre les particules et la matrice dépend de la source de rayons X et donc de la longueur d'onde. Comme détaillé dans l'équation (II-5), le contraste électronique $\Delta\rho$ (en anglais scattering length density différence) est la différence entre le contraste électronique des précipités et celui de la matrice [34,122,123].

$$\Delta\rho = \rho_{\text{précipités}} - \rho_{\text{matrice}} \quad (\text{II-7})$$

$\rho_{\text{précipités}}$ représente la densité de longueur de diffusion (Scattering Length Density (SLD)) des précipités.

De manière générale, le SLD est défini par [34,124] :

$$\rho = \sum_{\text{éléments}} \frac{x_i}{V_{\text{moléculaire}}} * b_i(\lambda) \quad (\text{II-8})$$

Avec :

x_i : la fraction atomique de l'élément i ;

$V_{\text{moléculaire}}$: le volume moléculaire de la maille constituée des éléments considérés ;

b_i : la longueur de diffusion de l'élément i par les rayons X à l'énergie λ considérée.

Le volume moléculaire se définit comme :

$$V_{\text{moléculaire}} \approx \frac{\rho}{M * N_A} \approx \frac{V_{\text{maille}}}{n_{\text{atome}}} \quad (\text{II-9})$$

Avec :

ρ : la masse volumique ;

M : la masse molaire ;

N_A : le nombre d'Avogadro ;

V_{maille} : le volume de la maille élémentaire ;

n_{atome} : le nombre d'atomes par maille.

Quant à la longueur de diffusion de chacun des éléments b_i , elle se définit comme suivant [124] :

$$b_i = r_e * f_1(\lambda) \tag{II-10}$$

Où :

- r_e : le rayon classique de l'électron, $r_e = 2,817 \cdot 10^{-15} \text{ m}$;
- f_1 : la partie réelle du facteur de diffusion atomique.

Il faut donc déterminer la valeur du facteur de diffusion atomique. Ces valeurs sont tabulées selon l'énergie du faisceau de rayons X incident. Les valeurs utilisées proviennent des travaux de Henke en 1993 [125]. L'hypothèse faite ici est que les nano-précipités sont de structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. La matrice est considérée comme étant composée de *bal. Fe - xCr - W*.

Expérimentalement, ces courbes de diffusion $I(q)$ sont obtenues à partir de la figure de diffraction qui est la donnée enregistrée sur le détecteur de l'équipement de SAXS. Pour cela, une intégration azimutale des intensités de chaque pixel constituant la figure de diffraction est effectuée. La première difficulté est donc d'obtenir la courbe de diffusion. Ce n'est qu'à l'issue de cette intégration suivie d'une normalisation par l'épaisseur de l'échantillon que la courbe de diffusion est obtenue. Une illustration est fournie sur la **Figure II-14**.

La première donnée exploitable de SAXS est donc cette courbe de diffusion qui est encore assez éloignée de ce qui est recherchée : une distribution en rayon des nano-précipités.

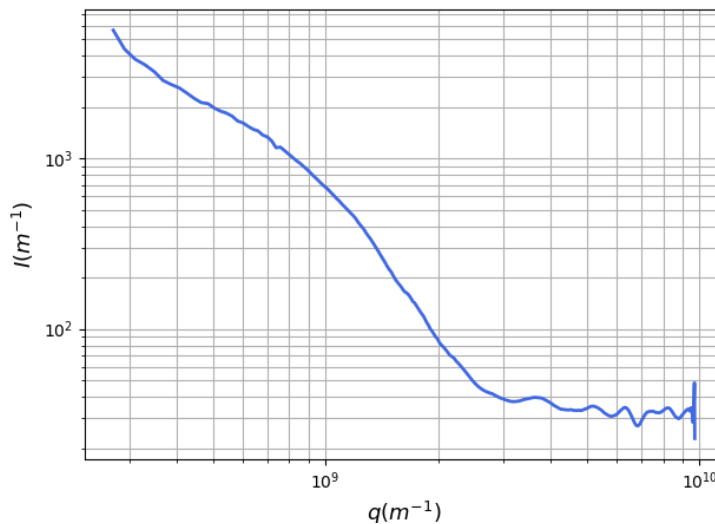


Figure II-14 : Exemple de courbe de diffusion en fonction du vecteur d'onde q .

Pour obtenir cette courbe de diffusion, plusieurs équipements peuvent être utilisés. Il faut notamment distinguer les sources de laboratoire et de synchrotron. La différence quasi unique entre ces deux équipements est la production des rayons X. Les sources de laboratoire produisent les rayons X à partir d'une anode qui produit des électrons, lesquelles sont freinés pour former le rayonnement X. Il s'agit d'un dispositif similaire à celui de la DRX de laboratoire et n'offre qu'une longueur d'onde

contrairement aux sources synchrotron qui offrent une très large variété de longueurs d'ondes qu'il faut sélectionner par un monochromateur. La brillance de la source de rayons X est bien plus faible dans le cas d'une source de laboratoire. Ceci offre une énergie de l'ordre de $17,4 \text{ keV}$. Dans le cadre de cette thèse, c'est un équipement de laboratoire qui sera utilisé, disponible au CEA NIMBE/LIONS.

II.4.5.2. Analyse Monte Carlo

Les données SAXS ne permettent pas, en l'état, d'obtenir autre chose que la courbe de diffusion bien éloignée des distributions en taille des nano-précipités qui sont recherchées. Pour obtenir les distributions, il est nécessaire d'utiliser les lois qui régissent la SAXS détaillées précédemment (§II.4.5.1).

Le principe est de simuler la courbe de diffusion en faisant diffuser un certain nombre d'objets, représentant les nanoparticules responsables des anomalies visibles sur la courbe de diffusion. Dès lors que la courbe de diffusion simulée est suffisamment proche de la courbe mesurée, la distribution utilisée pour simuler la courbe de diffusion constitue la distribution des nanoparticules, ici des nano-précipités. Ce procédé utilise l'algorithme développé par Pauw [126,127].

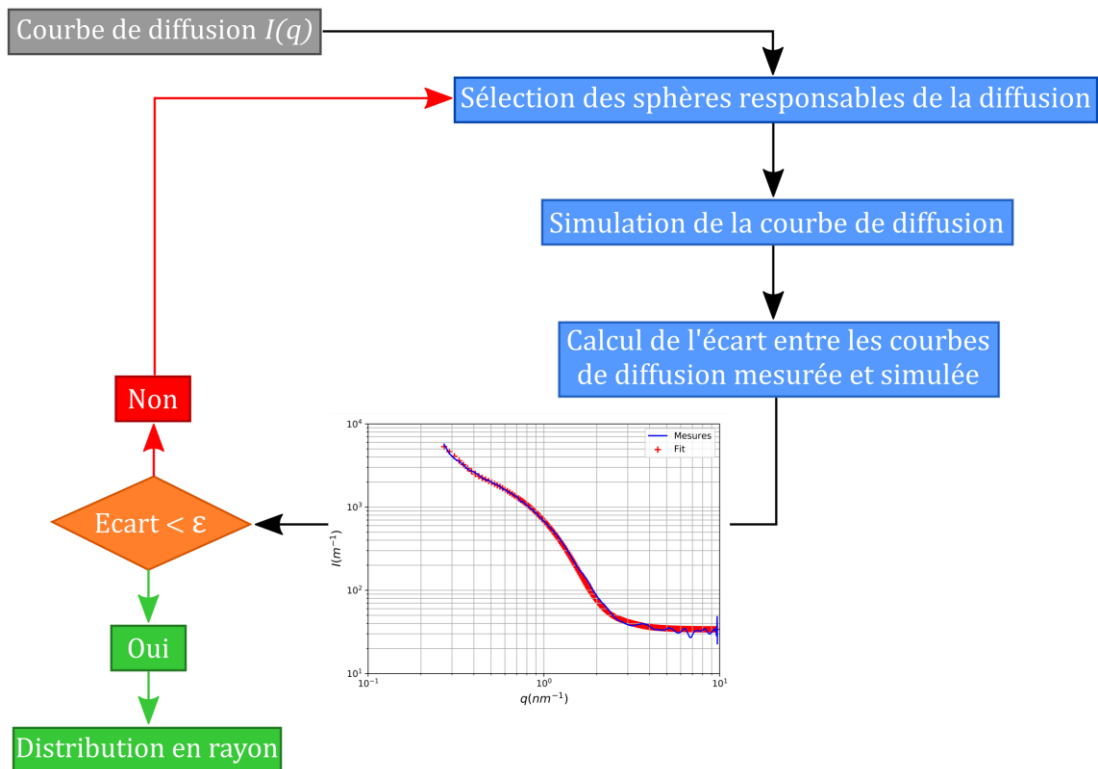


Figure II-15 : Principe (simplifié) de fonctionnement de l'algorithme de Monte Carlo pour l'analyse des courbes de diffusion de SAXS à partir des travaux de Pauw [127].

La Figure II-15 illustre le principe de fonctionnement de l'analyse SAXS par l'algorithme de Monte Carlo. L'utilisation de la méthode Monte Carlo pour obtenir la distribution des nano-précipités nécessite l'emploi d'un protocole rigoureux pour ne pas allonger les temps de calculs et assurer une

réponse fidèle aux données expérimentales. Pour cela, plusieurs paramètres doivent être entrés pour que l'algorithme fonctionne correctement.

Le premier jeu de paramètres à définir est la plage de vecteurs de diffusion q à analyser. Cette plage doit contenir l'essentiel de la diffusion, et notamment, la partie de la courbe de diffusion qui contient l'information sur la diffusion des nanoparticules. Pour cela, plusieurs informations sont nécessaires. Tout d'abord, la zone de la courbe $I(q)$ illustrant la diffusion des nanoparticules s'apparente à une anomalie assimilée à une loi polynomiale située entre une régression linéaire décroissante et un plateau constant. La plage de vecteurs de diffusion doit nécessairement contenir cette partie polynomiale de la courbe. De plus, la valeur de q_{max} est directement reliée à la taille minimale des particules observables, tandis que la valeur de q_{min} dépend de la taille maximale des particules. Il faut donc déterminer à l'avance l'étendue des tailles de particules potentiellement observables. Ainsi, l'utilisation de la courbe de diffusion et de la plage de tailles de particules recherchées permet de définir la plage $[q_{min}; q_{max}]$ de vecteurs de diffusion à analyser. Pour ce faire, les rayons extrema possiblement observables sont estimés à partir de la courbe de diffusion et selon les équations suivantes :

$$R_{min} = \frac{\pi}{q_{max}} \quad \text{et} \quad R_{max} = \frac{\pi}{q_{min}} \quad (\text{II-11})$$

Le second paramètre à définir se trouve parmi les données statistiques internes à l'algorithme d'ajustement Monte Carlo. Il s'agit du nombre d'objets différents utilisés pour simuler la courbe de diffusion. Cette valeur est fixée à partir de la bibliographie [126] et à partir de la réponse de l'algorithme. Un trop grand nombre d'objets ou à l'inverse un trop petit nombre ne permet pas de simuler correctement la courbe de diffusion. Une valeur optimale est de l'ordre de 300 objets

Ces deux paramètres fixés, la courbe de diffusion peut être simulée. L'erreur entre la courbe de diffusion calculée et la courbe de diffusion mesurée est établie. La condition d'arrêt de l'algorithme est la valeur de l'image de l'erreur ε . La distribution des nano-objets utilisée est alors considérée comme celle contenue dans le matériau ce qui fournit les distributions en rayon des nano-oxydes dans le matériau.

A l'issue de l'analyse Monte Carlo, les rayons moyens de la distribution en nombre seront exploités. L'[annexe VII.1](#) présente ces rayons moyens en nombre pour les états de référence, les courbes de diffusion sont aussi présentées. Enfin, les distributions en volume, davantage lisible que celles en nombres, sont fournies.

II.5. LES ESSAIS MECANIQUES

II.5.1. Les essais de nano-indentation

Au-delà des essais classiques de dureté, des essais de nano-indentation ont été réalisés. Ces essais permettent l'obtention de cartographies de dureté à l'échelle de la microstructure. Le principe consiste à enfoncer une pointe diamant (indenteur) sur une profondeur donnée et de mesurer la charge appliquée au cours de la pénétration. La surface indentée du matériau est préalablement polie suivant la gamme de préparation de l'EBSD §II.4.1.2.. La profondeur des indentations est de 300 *nm* et l'espacement est tel que les indentations ne sont pas effectuées dans une zone affectée par une indentation précédente. L'indenteur de type « Berkovich », de géométrie tétraédrique est utilisé pour mesurer la dureté à la décharge selon la méthode d'Oliver et Pharr [128]. Il s'agit donc de mesurer le déplacement de l'indenteur dans le matériau lors de la charge et de la décharge. L'analyse de cette mesure fournit ensuite une valeur de dureté. Il est aussi possible d'établir une relation entre cette mesure de nano-dureté et les mesures de dureté « macroscopiques » usuelles. Les mesures sont réalisées au laboratoire Roberval de l'UTC sur un nano-indenteur Agilent G200.

II.5.2. Les essais de fluage

Les essais de fluage sont réalisés sur des éprouvettes cylindriques dont la zone utile est de diamètre 4 *mm* et de longueur 20 *mm*. Les éprouvettes sont prélevées dans la barre filée de façon à ce que la dimension longue de l'éprouvette soit alignée avec la direction longitudinale de la barre, c'est-à-dire la direction de filage (Figure II-4). Les éprouvettes sont entoilées à la fin de l'usinage à la toile T6000 pour prévenir les effets de l'état de surface sur les amorçages de fissure [129]. Les essais se déroulent sous air à la température de 650°C.

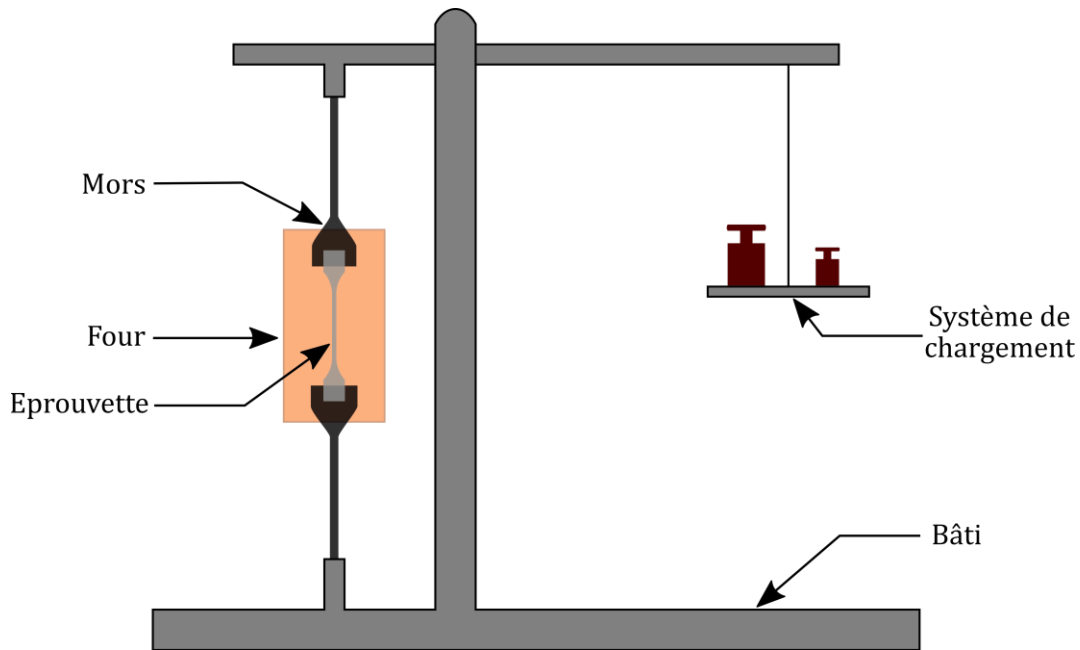


Figure II-16 : Schéma d'un dispositif de fluage [75].

A l'issue des essais de fluage, le temps à rupture (t_r) et l'allongement à rupture (A_r) sont obtenus. Le régime de fluage secondaire est identifié lorsque la vitesse de fluage (ε) suit une évolution linéaire avec le temps. Entre le début et la fin du régime secondaire, la regression linéaire est calculée afin de fournir la vitesse de fluage secondaire.

II.6. LE LAMINAGE PLAN

Le laminage plan est employé pour déformer à froid les produits consolidés. Comme il sera détaillé au [Chapitre VI.](#), le choix s'est porté vers ce procédé pour simplifier le processus de déformation à froid puisqu'ici l'objectif ne sera pas de mettre forme un tube mais de justifier les potentialités des matériaux à être déformés.

La [Figure II-17](#) présente le schéma de fonctionnement d'un laminoir plan. Deux rouleaux en rotation sont espacés d'une certaine distance d_r , réglée par l'utilisateur. Le barreau est introduit entre ces deux rouleaux et son épaisseur est abaissée en fonction du réglage de la distance entre les deux rouleaux. Le barreau laminé passe donc d'une épaisseur d'introduction entrée e_i à une épaisseur de sortie e_s . L'épaisseur du barreau en sortie n'est pas exactement égale à la distance entre les rouleaux du fait de la complaisance de l'équipement.

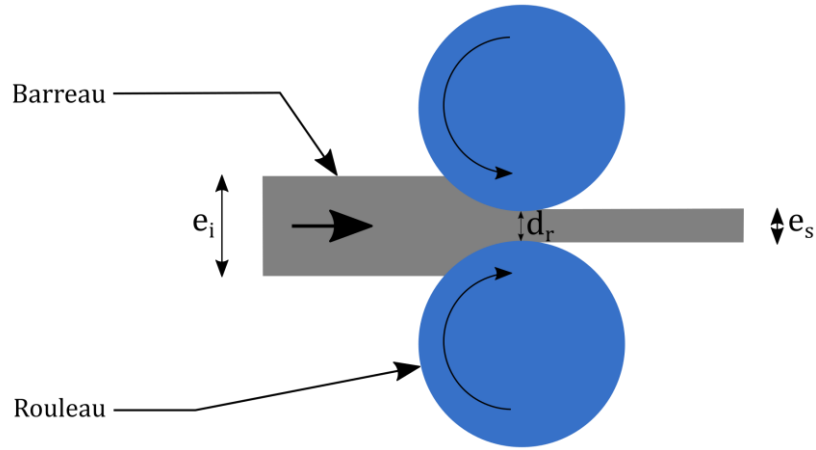


Figure II-17 : Schéma illustrant le principe du fonctionnement d'un laminoir plan.

La déformation du barreau sera par la suite établie par :

$$\varepsilon_{ln} = \ln \left(\frac{e_s}{e_i} \right) * 100 \quad (\text{II-12})$$

Avec :

- ε_{ln} : la déformation logarithmique (%) ;
- e_i : l'épaisseur à l'entrée du laminoir ;
- e_s : l'épaisseur à la sortie du laminoir.

Cette notation permet simplifier l'addition de la déformation au cours du laminage. La déformation totale visée n'est pas faite en une seule passe entre les rouleaux du laminoir mais en passe élémentaire. Dans le cas de la passe de laminage k , si trois passes élémentaires sont réalisées pour atteindre l'épaisseur visée $e_{visée}$ à partir de l'épaisseur initiale e_0 la déformation cumulée totale ε est :

$$\begin{aligned} \overline{\varepsilon_{ln}^k} &= \ln \left(\frac{e_{visée}}{e_0} \right) * 100 = \ln \left(\frac{e_{visée} * e_2 * e_1}{e_2 * e_1 * e_0} \right) * 100 \\ \overline{\varepsilon_{ln}^k} &= \left[\ln \left(\frac{e_{visée}}{e_2} \right) + \ln \left(\frac{e_2}{e_1} \right) + \ln \left(\frac{e_1}{e_0} \right) \right] * 100 \\ \overline{\varepsilon_{ln}^k} &= [\varepsilon_{ln\ 3} + \varepsilon_{ln\ 2} + \varepsilon_{ln\ 1}] * 100 \end{aligned}$$

Avec :

- $\overline{\varepsilon_{ln}^k}$: la déformation cumulée de la passe k ;
- $\varepsilon_{ln\ i}$: la déformation de la passe élémentaire i .

Finalement la déformation cumulée totale au cours du procédé de laminage est :

$$\overline{\varepsilon_{ln}} = \sum_{k=1}^{nb\ passe} \overline{\varepsilon_{ln}^k} \quad (\text{II-13})$$

II.7. BILAN DU CHAPITRE II.

Le processus d'élaboration est résumé sur la [Figure II-18](#). Les nuances élaborées et étudiées au cours de cette thèse sont regroupées sur le schéma descriptif de la [Figure II-19](#). Les compositions chimiques sont détaillées pour les nuances « non-renforcées » dans le [Tableau II-2](#) et pour les nuances « renforcées » dans le [Tableau II-3](#).

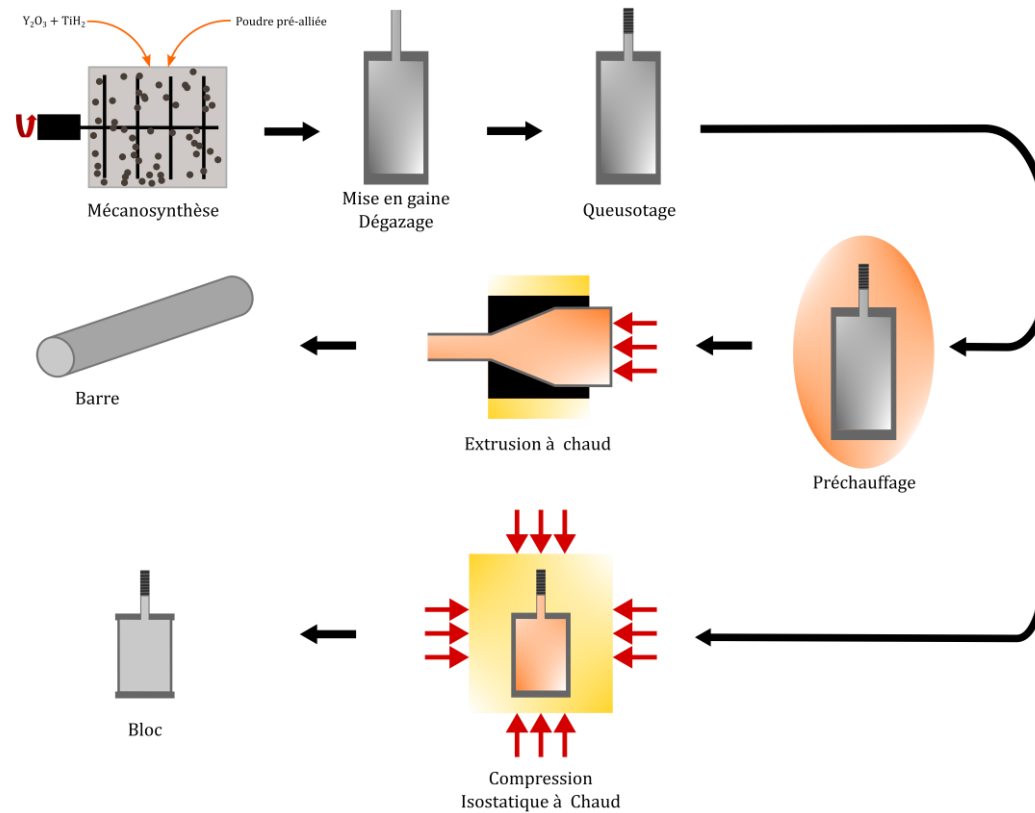


Figure II-18 : Schéma récapitulatif du processus d'élaboration des nuances.

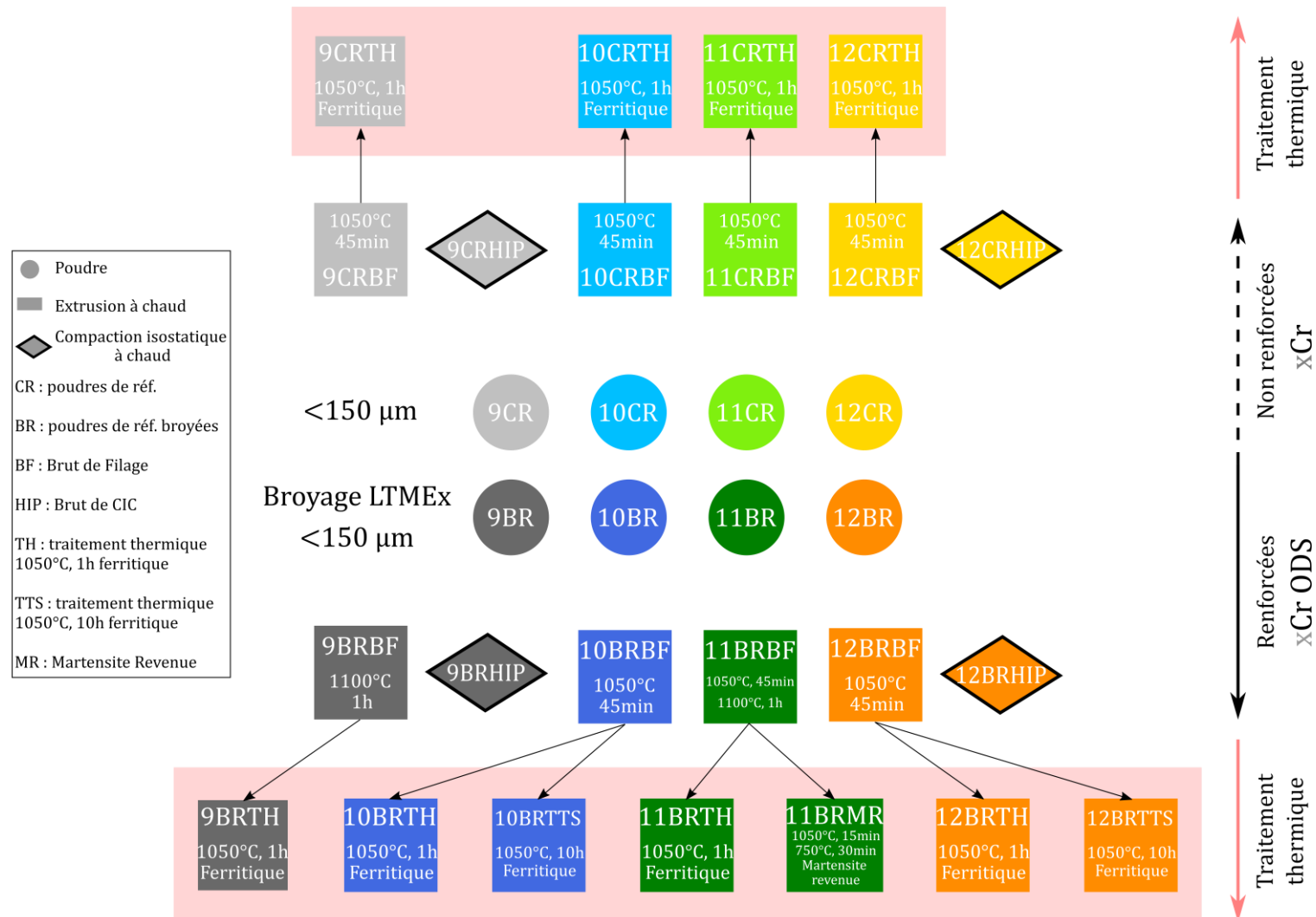


Figure II-19 : Schéma descriptif de l'ensemble des nuances étudiées.

Il faut préciser que la nuances 11%*m Cr* (11BRBF) a été consolidé après un premier frittage à 1050°C pendant 45min et un second à 1100°C pendant 1h.

	Techniques d'analyses		9Cr			10Cr		11Cr		12Cr		
	Poudre	Massif	Poudre	Filé	HIPé	Poudre	Filé	Poudre	Filé	Poudre	Filé	HIPé
Fe	<i>(bal.)</i>											
Cr	CIR	SEO	8,6		8,9	9,97		11,1		11,8		
W	ICP	SEO	0,34		0,98	0,49		0,38		0,42		
Mn	ICP	SEO	0,25		0,28	0,26		0,26		0,25		
Mo	ICP	SEO	0,28		0,46	0,3		0,31		0,3		
Ni	ICP	SEO	0,28		0,31	0,3		0,3		0,29		
Ti	ICP	ICP	0,08		0,09	0,1		0,1		0,11		
C	CIR	CIR	0,102		0,10	0,104		0,101		0,102		
O	FRIR	FRIR	0,034		0,032	0,032		0,03		0,031		
Al	ICP	SEO	0,005		< 0,06	0,005		0,005		0,005		
Si	ICP	SEO	0,005		0,06	0,019		0,02		0,02		
N	FRCT	FRCT	0,006		0,003	0,006		0,006		0,0007		
Y	—	ICP	—	—	< 0,01	—	—	—	—	—	—	—
P	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tableau II-2 : Composition chimique des nuances non renforcées (%m). Combustion à détection infra-rouge (CIR), spectrométrie d'émission plasma (ICP), fusion réductrice absorption infrarouge (FRIR), fusion réductrice - conductibilité yhermique (FRCT) et spectrométrie d'émission optique (SEO).

	Techniques d'analyses		9BR			10BR		11BR		12BR		
	Poudre	Massif	Poudre	Filé	HIPé	Poudre	Filé	Poudre	Filé	Poudre	Filé	HIPé
Fe			<i>(bal.)</i>									
Cr	CIR	SEO			8,9		9,7				11,5	
W	ICP	SEO			0,93		0,88				0,87	
Mn	ICP	SEO			0,28		0,26				0,26	
Mo	ICP	SEO			0,46		0,45				0,44	
Ni	ICP	SEO			0,32		0,31				0,3	
Ti	ICP	ICP			0,18		0,18				0,19	
C	CIR	CIR			0,11		0,11				0,12	
O	FRIR	FRIR			0,17		0,12				0,1	
Al	ICP	SEO			< 0,06		0,01				0,01	
Si	ICP	SEO			0,05		0,06				0,07	
N	FRCT	FRCT			0,041		0,004				0,009	
Y	—	ICP	—	—	0,19	—	—	—	—	—	—	—
P	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tableau II-3 : Composition chimique des nuances renforcées (%m). Combustion à détection infra-rouge (CIR), spectrométrie d'émission plasma (ICP), fusion réductrice absorption infrarouge (FRIR), fusion réductrice - conductibilité thermique (FRCT) et spectrométrie d'émission optique (SEO).

Chapitre III.

Mise en évidence et caractérisation de la ferrite non transformée

« N'est-ce pas la différence entre ces deux verbes, *être* et *exister* ? Exister, c'est ne pas se contenter d'être et tenter d'en faire quelque chose... mais de quelle façon ? Et dans quel but ? »

Adèle Van Reeth, *La vie ordinaire*, 2020.

Contenu du chapitre

III.1. Mise en évidence de la ferrite non transformée.....	100
III.2. Caractérisations de dilatométrie et de calorimétrie	102
III.2.1. Caractérisations du changement de phases des nuances renforcées et non renforcées .	102
III.2.2. Quantification de la fraction de ferrite non transformée par dilatométrie.....	108
III.2.2.1. Coefficients de dilatation thermique des aciers ODS	108
III.2.2.2. Quantification de la fraction de ferrite non transformée	109
III.2.3. Quantification de la fraction de ferrite non transformée par calorimétrie	111
III.3. Caractérisations microscopiques.....	112
III.3.1. Microstructure de l'état α_{NT}/α'	112
III.3.2. Quantification de la ferrite non transformée par EBSD	114
III.3.3. Propriétés des grains de ferrite non transformée	118
III.4. Caractérisations par nano-indentation	120
III.5. Un paradoxe chimique	124
III.5.1. Recherche de marqueurs chimiques de la ferrite.....	125
III.5.2. Equilibres thermodynamiques locaux	128
III.6. Equilibre de phases à haute température des Nuances non renforcées de référence	136
III.7. Discussion.....	139
Conclusion du Chapitre III	142

Chapitre III. Mise en évidence et caractérisation de la ferrite non transformée

La Figure III-1 présente le diagramme de phases à l'équilibre, issu de ThermoCalc, des nuances de l'étude. La chimie employée, pour ces simulations, pour les éléments autres que le chrome, est celle mesurée sur la nuance 10Cr ODS (l'élément yttrium n'est pas pris en compte). La balance s'effectue sur l'élément fer. Ce diagramme montre à 1050°C un état totalement austénitique pour les nuances comportant 12%*m* de chrome et moins, en accord avec les simulations thermodynamiques et les observations sur les nuances équivalentes non ODS qui montrent un matériau totalement austénitique à 1050°C. La composition 12%*m* est à la limite du domaine biphasé mais est 100% austénitique à 1050°C. Or, certaines nuances d'acier ODS présentent une phase ferritique à haute température qui pourrait être un atout majeur pour améliorer le comportement mécanique des nuances martensitiques ODS (§I.4.4.).

Ainsi l'appellation « ferrite non transformée » (α_{NT}) utilisée par la suite, décrit l'existence d'une fraction significative de ferrite dans les nuances ODS, en dépit du changement de phases réputé complet en austénite.

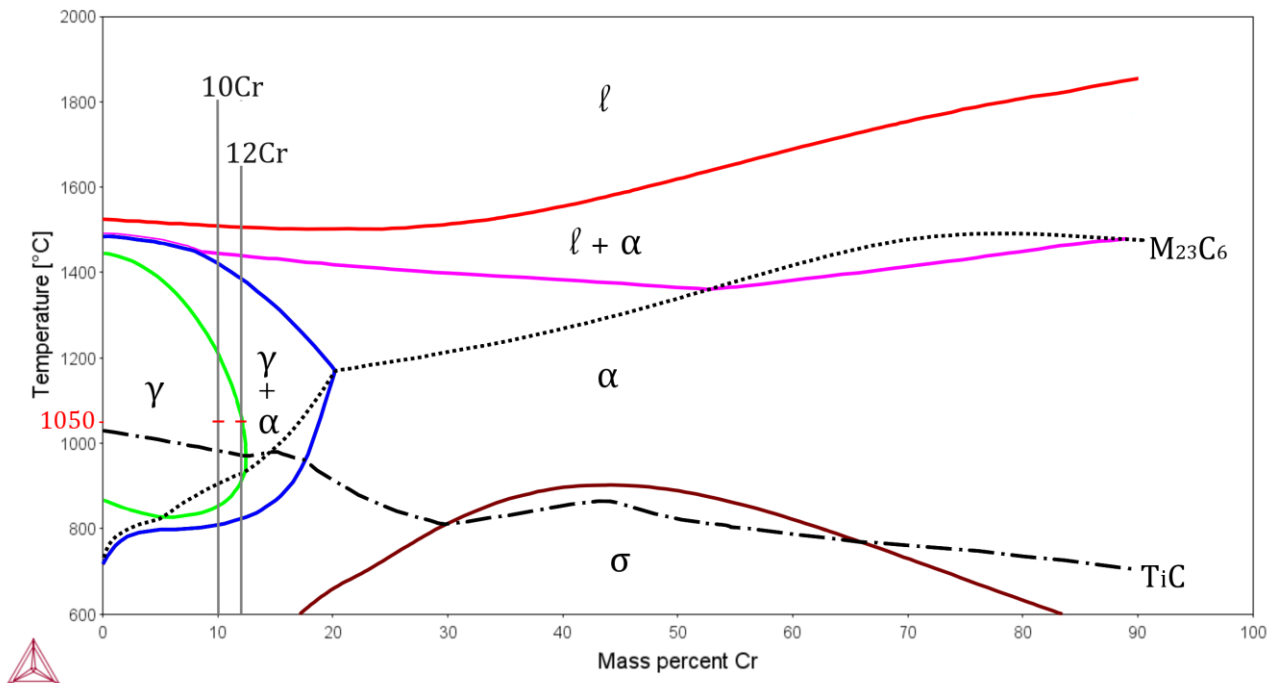


Figure III-1 : Diagramme de phases Fe-Cr calculé avec ThermoCalc (TCFE5) pour la composition chimique (hors chrome, aluminium, silicium, azote et yttrium) mesurée sur l'acier 10Cr ODS (Tableau II-3).

Pour étudier la présence de la ferrite non transformée dans ces nuances ODS, deux nuances ont été sélectionnées parmi les quatre élaborées. Il s'agit des nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS comportant

respectivement 10 %m et 12 %m de chrome. Ce choix s'explique par le fait que la nuance 10Cr ODS contient une quantité de chrome qui l'éloigne de la zone biphasée $\alpha + \gamma$ à 1050°C. La nuance 12Cr ODS possède en revanche une quantité de chrome qui place la nuance à proximité du domaine biphasé $\alpha + \gamma$ à 1050°C. L'étude de ces deux nuances permettra donc d'analyser l'existence de la ferrite non transformée dans deux configurations de compositions chimiques (et donc thermodynamiques) différentes. Ces deux configurations permettront de mettre en avant ou non l'effet de la composition chimique sur la présence de la ferrite non transformée.

Ce chapitre sera consacré tout d'abord, à la mise en évidence de la ferrite non transformée dans ces deux nuances. La caractérisation de la ferrite non transformée au sein des nuances sera ensuite conduite selon trois visions : la caractérisation du changement de phases, microstructurale et mécanique. Enfin, la contribution des ségrégations chimiques à l'échelle de la microstructure sur l'équilibre local des phases sera détaillée à partir des données chimiques expérimentales et des calculs thermodynamiques d'équilibre de phase.

III.1. MISE EN EVIDENCE DE LA FERRITE NON TRANSFORMEE

Afin de déceler la présence de ferrite non transformée au sein des deux nuances considérées dans ce chapitre il est nécessaire de réaliser cette observation à haute température. En effet, si la ferrite non transformée existe, à température ambiante elle sera contenue dans une matrice composée de ferrite (et/ou de martensite) issue de la transformation au refroidissement de l'austénite. L'objectif est donc de porter l'échantillon à haute température, au-delà du transus, à 1050°C, et de vérifier si les phases de ferrite et d'austénite coexistent. Pour cela, la technique de la diffraction des rayons X est utilisée. Le principe de la mesure et en particulier celui de la distinction de la ferrite et de l'austénite sont rappelés au §II.4.4..

La **Figure III-2** présente les spectres de diffraction des rayons X sur la plage d'angle [48°, 60°] pour les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS. Cette plage d'angle est choisie car elle permet d'observer la diffraction de l'austénite (cubique à faces centrées, CFC) et de la ferrite (cubique centrée, CC). La position idéale des pics de diffraction selon la structure des phases : CFC et CC est donnée dans le **Tableau II-1** du §II.4.4.. Si les phases ferritique et austénitique coexistent alors leurs pics respectifs les plus caractéristiques apparaîtront sur la plage angulaire considérée [48°, 60°].

Quatre acquisitions sont réalisées et sont illustrées sur la **Figure III-2**. La première est obtenue à température ambiante, la deuxième à 1050°C, la troisième à 1050°C après 20 minutes de maintien et enfin la dernière mesure à température ambiante à l'issue d'un refroidissement suffisamment lent pour assurer un état ferritique. La mesure après 20 minutes à 1050°C permet de s'assurer que le changement de phases est bien achevé lors de la mesure précédente. Par ailleurs, la question de la stabilité de la ferrite non transformée sera discutée au **Chapitre IV**..

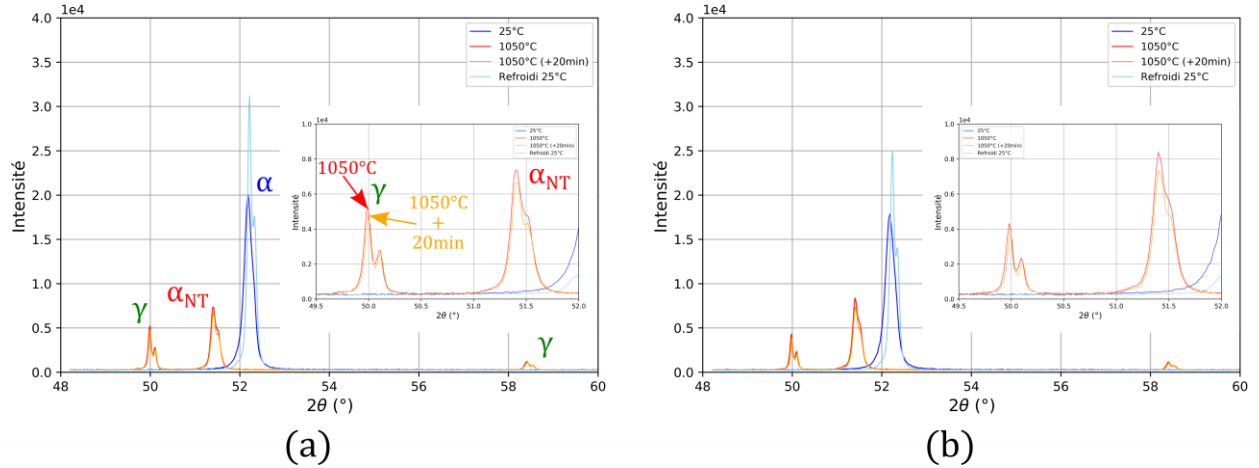


Figure III-2 : Spectre de DRX des nuances renforcées comportant 10%*m Cr* (a) et 12%*m Cr* (b) sur la plage d'angle [48°, 60°] et zoom sur les pics d'austénite et de ferrite à 1050°C sur la plage d'angle [49,5°, 52°].

La première acquisition à température ambiante (25°C) montre, pour les deux nuances, un seul pic centré sur la position $2\theta_1^{25} = 52,19^\circ$ qui correspond à la ferrite. La deuxième acquisition à 1050°C, dont les conditions de mesures (atmosphère, pas et temps d'acquisition) sont les mêmes pour les deux nuances, montre la présence de trois pics. Le premier est centré sur $2\theta_1^{1050} = 50,00^\circ$, le deuxième sur $2\theta_2^{1050} = 51,40^\circ$ et enfin le troisième sur $2\theta_3^{1050} = 58,42^\circ$. Les pics $2\theta_1^{1050}$ et $2\theta_3^{1050}$ sont facilement identifiés par la loi de Bragg comme étant les pics associés à une phase de nature CFC, en l'occurrence de l'austénite. La position du pic $2\theta_2^{1050}$ correspond à la position de la ferrite à 0,8° près. Ce décalage provient du paramètre de maille employé dans la loi de Bragg, le paramètre de la ferrite est celui de la ferrite à température ambiante et non à 1050°C. Le décalage (faible) vers les plus petits angles provient de la dilatation thermique de l'échantillon et aussi de la maille cristalline. Ainsi à 1050°C, la ferrite et l'austénite coexistent. La troisième acquisition, après 20 minutes de maintien à 1050°C, fournit la même analyse de coexistence des phases. Le retour à la température ambiante fournit un pic à la position $2\theta_1^{R25} = 52,20^\circ$ qui correspond à la structure de la ferrite.

Par conséquent, la présence simultanée de la ferrite et de l'austénite à 1050°C, donc au-dessus de A_{c3} , provenant d'un état totalement ferritique à température ambiante caractérise l'existence d'une fraction de ferrite qui ne se transforme pas en austénite. Cette ferrite, non prévue par les calculs thermodynamiques, observée au-delà de A_{c3} est donc qualifiée de ferrite non transformée (α_{NT}).

Les positions angulaires des pics permettent de conclure sur l'existence d'une phase cristalline, l'intensité étant une information précieuse pour établir les fractions respectives des phases d'austénite et de ferrite. Pour ce faire, il est nécessaire d'analyser les pics provenant de chacun de plans diffractants (Figure III-3), au minimum, pour au moins le principal plan d'une famille de plans diffractants. Pour ce faire il faut élargir la plage d'angles analysée. Néanmoins dans le cas présent une quantification précise n'a pu être établie pour deux raisons. La première raison est la texture cristallographique du matériau, la fibre α provenant du filage fausse l'intensité du signal diffracté au profit d'une position angulaire. La seconde raison est l'intensité de la source qui ne permet pas de distinguer les plus petits pics du bruit de fond (voir le pic à $2\theta_4^{1050} = 75,6^\circ$ de la Figure III-3).

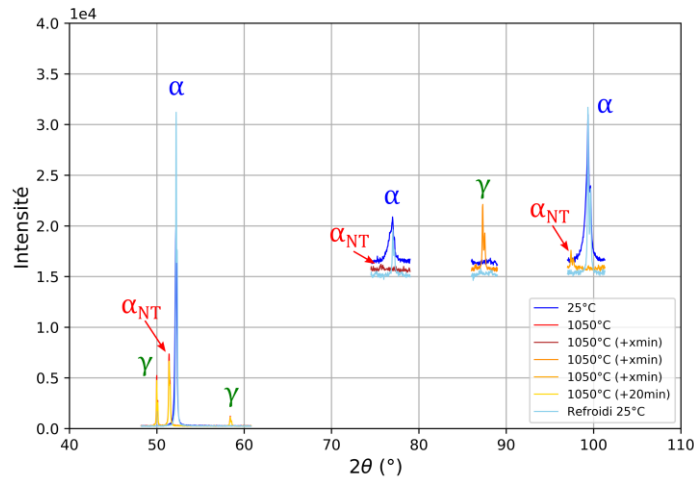


Figure III-3 : Spectre de DRX de la nuance 10Cr ODS sur la plage d'angle [40°, 110°].

Désormais, il ne fait aucun doute que ces deux nuances présentent une phase ferritique au-delà du transus A_{c3} . Que la nuance soit en bordure du domaine biphasé à haute température d'après ThermoCalc (12Cr ODS) ou non (10Cr ODS), une fraction du matériau reste ferritique à haute température. Il est maintenant nécessaire d'analyser comment se manifeste cette ferrite non transformée au cours du changement de phases mais aussi au sein de la microstructure à température ambiante.

III.2. CARACTERISATIONS DE DILATOMETRIE ET DE CALORIMETRIE

III.2.1. Caractérisations du changement de phases des nuances renforcées et non renforcées

Les aciers ODS martensitiques, catégorie à laquelle appartiennent les deux nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS, présentent un changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ au chauffage et $\gamma \rightarrow \alpha$ ou $\gamma \rightarrow \alpha'$ au refroidissement. Les nuances sont maintenant analysées par dilatométrie. La mise en évidence dans ces deux nuances d'une phase ferritique non transformée à 1050°C pourrait produire une singularité visible sur les courbes de dilatométrie puisque ce signal est sensible aux phases en présence.

La [Figure III-4](#) présente pour les deux nuances renforcées et les deux même nuances non renforcées, le suivi de l'allongement de l'échantillon au cours d'une procédure de chauffage de la température ambiante à 1100°C à la vitesse de 1°C/s. Le temps de maintien à 1100°C est de 2 minutes, la vitesse de refroidissement est de 10°C/s. Le choix des vitesses de chauffe ainsi que le sens de prélèvement est rappelé au [§II.3.2.](#)

Les nuances non renforcées sont issues de la même poudre que les nuances renforcées et sont obtenues elles aussi par extrusion à chaud. Les nuances non renforcées constituent donc une référence chimique pour les nuances renforcées. En d'autres termes, la nuance non renforcée représente un acier « classique » sans la contribution de la dispersion de nano-oxydes.

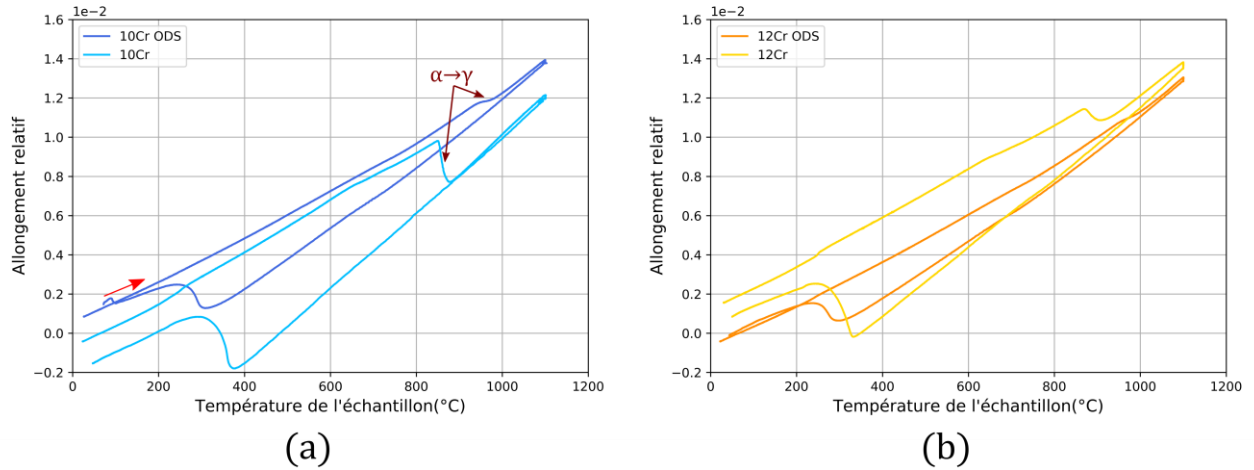


Figure III-4 : Comparaisons des réponses dilatométriques des nuances renforcées et non renforcées comportant 10%*m Cr* (a) et 12%*m Cr* (b).

L'analyse de ces courbes de dilatométrie permet d'obtenir les températures de changement de phases ainsi que les amplitudes dilatométriques (liées au changement de volume) de la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ (§II.3.2.). L'ensemble de ces valeurs est regroupée dans le [Tableau III-1](#).

	A_{c1} (°C)	A_{c3} (°C)	<i>Etendue</i> $A_{c3} - A_{c1}$ (°C)	<i>Amplitude</i> $\alpha \rightarrow \gamma$	M_s (°C)	M_f (°C)	<i>Etendue</i> $M_f - M_s$ (°C)	<i>Amplitude</i> $\gamma \rightarrow \alpha'$
10Cr ODS	946,8	993,8	47	$4,49 \cdot 10^{-4}$	328,8	219,0	109,8	$1,21 \cdot 10^{-3}$
10Cr	852,0	883,3	31,3	$2,58 \cdot 10^{-3}$	385,7	260,2	125,5	$4,44 \cdot 10^{-3}$
12Cr ODS	966,0	1000,1	34,1	$2,65 \cdot 10^{-4}$	323,9	197,5	126,4	$1,11 \cdot 10^{-3}$
12Cr	869,5	936,9	67,4	$1,43 \cdot 10^{-3}$	336,8	241,8	95	$2,39 \cdot 10^{-3}$

Tableau III-1 : Températures et amplitudes dilatométriques pour les nuances renforcées et non renforcées comportant 10%*m Cr* et 12%*m Cr* obtenues par dilatométrie lors d'un chauffage à 1°C/s et d'un refroidissement à 10°C/s.

Concernant l'acier à 10%*m Cr*, la comparaison entre la nuance renforcée et non renforcée montre un décalage vers les plus hautes températures de l'ordre de 100°C au chauffage des températures de changement de phases A_{c1} et A_{c3} . Par exemple, A_{c1} vaut 946,8°C pour la nuance 10Cr ODS contre seulement 852,0°C pour la nuance 10Cr. Ce décalage indique des modifications non négligeables du diagramme de phases en ce qui concerne les nuances renforcées. La variation de volume associée au changement de phases est plus de dix fois plus faible que pour la nuance renforcée. Ces singularités de la nuance renforcée, comparée à la nuance non renforcée sont similaires pour la nuance à 12%*m Cr*. Elles semblent donc imputables, dans le cas présent, à l'effet de la présence des nano-oxydes.

Les températures de changement de phases A_{c1} et A_{c3} de la nuance non renforcée 12Cr sont plus élevées comparées à celles de la nuance 10Cr. L'étendue (en température) est elle aussi plus importante. Ces valeurs sont en accord avec la forme de la boucle du domaine γ du diagramme de

phases Fer-Chrome établi en **Figure III-1**. Les calculs d'équilibre thermodynamiques montre, qu'en passant de 10%*m* à 12%*m* *Cr* la boucle décrit une augmentation des températures de transition et un élargissement de l'étendue de température ($Ac_3 - Ac_1$).

La **Figure III-5 (a)** présente les températures de changement de phases obtenues par les calculs thermodynamiques (ThermoCalc TCFE5) à partir de la composition chimique mesurée sur la nuance 10Cr ODS (la balance est le fer et le chrome est l'élément variable). L'élément yttrium n'est pas pris en considération. Le résultat des calculs thermodynamiques montre que l'allure de la boucle γ est similaire à celle trouvée expérimentalement pour les matériaux non renforcés (**Figure III-5 (b)**) mais que les températures de changement de phases sont plus faibles. Cette différence peut notamment provenir des conditions d'équilibre qui ne sont pas atteintes expérimentalement.

La **Figure III-5 (b)** et la **Figure III-5 (c)** présentent respectivement la morphologie de la boucle γ pour les nuances non renforcées et renforcées à partir des données de dilatométrie. La variation de la morphologie de la boucle γ est très différente pour les nuances renforcées 10 %*m* et 12 %*m* *Cr*. L'augmentation de l'étendue ($Ac_1 - Ac_3$) entre les compositions 10%*m* et 12%*m* *Cr* est moins importante que pour les nuances non renforcées. La modification du diagramme de phases des nuances renforcées implique donc des morphologies du domaine γ significativement différentes de celles de leur référence non-renforcée.

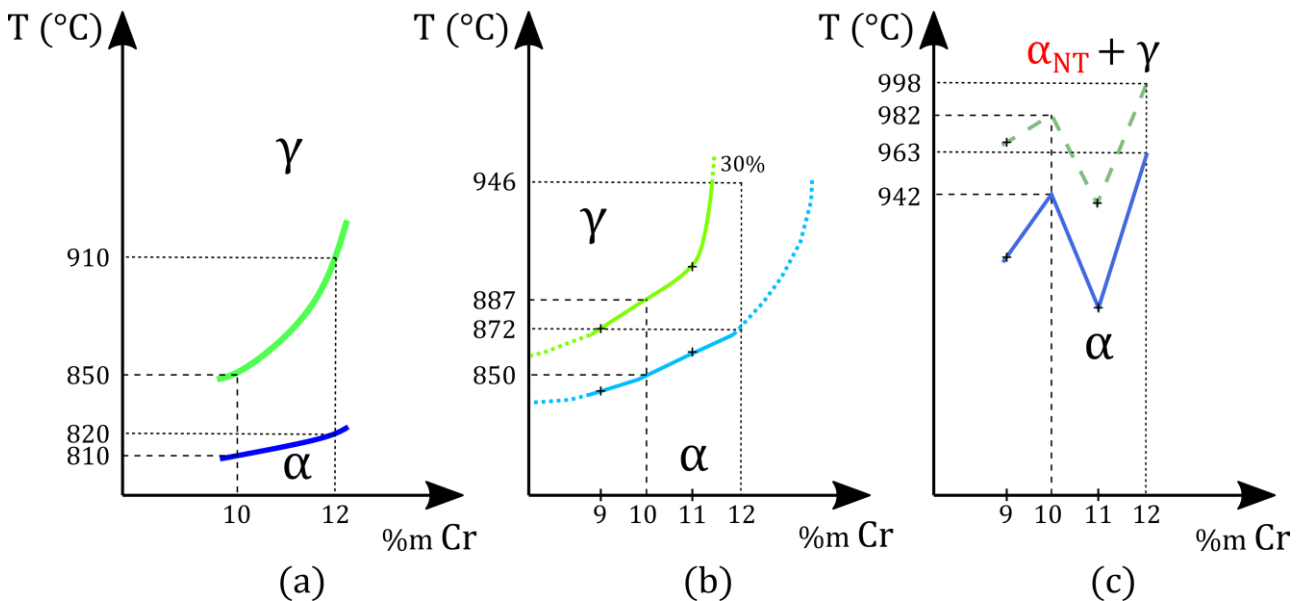


Figure III-5 : Forme de la boucle γ dans le diagramme de phases Fer-Chrome selon les données ThermoCalc (a), selon les données de dilatométrie au chauffage à $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ des nuances non renforcées (b) et des nuances renforcées comportant de la ferrite non transformée (c).

Si la dilatométrie permet de mesurer les températures de changement de phases, elle ne permet pas de mesurer directement et avec précision les fractions volumiques concernées. Au contraire, la calorimétrie (DSC) fournit une quantification de l'enthalpie de changement de phases ($\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}$) exploitable pour déterminer la fraction volumique de phase transformée.

Le cycle de chauffage des échantillons est présenté sur la [Figure III-6](#). Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont très lentes comparées à la dilatométrie. En conséquence, les températures de changement de phases obtenues par cette méthode s'approchent davantage des températures d'équilibre contrairement à celles obtenues par dilatométrie. En particulier, les valeurs de A_{c_1} et A_{c_3} mesurées par DSC pour les nuances non renforcées sont plus proches des valeurs calculées par ThermoCalc. Par exemple pour la nuance contenant 10%*m Cr*, ThermoCalc donne $A_{c_1} = 810,0^{\circ}C$ et $A_{c_3} = 850,0^{\circ}C$, la dilatométrie obtient $A_{c_1}^{dilato.} = 852,0^{\circ}C$ et $A_{c_3}^{dilato.} = 883,3^{\circ}C$. alors que la DSC fournit $A_{c_1}^{DSC} = 834,4^{\circ}C$ et $A_{c_3}^{DSC} = 863,3^{\circ}C$.

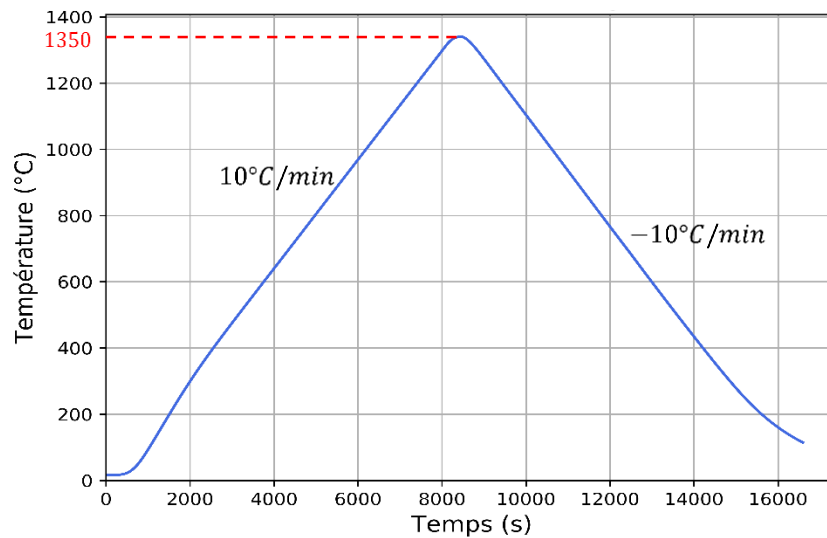


Figure III-6 : Procédure simple de chauffage pour les mesures de DSC.

Les courbes de flux thermiques en fonction de la température du cycle simple de chauffage sont présentées, pour les nuances renforcées et non renforcées comportant 10 %*m* et 12 %*m Cr*, sur la [Figure III-7](#). Plusieurs points caractéristiques sont relevés. La première transformation caractéristique est visible à $740^{\circ}C$ pour les nuances renforcées et non renforcées comportant 10 %*m Cr* et à $725^{\circ}C$ pour celles comportant 12 %*m Cr*. Il s'agit du pic de Curie qui correspond à la transition magnétique. Ainsi, un abaissement de cette température de transition magnétique est constaté lorsque que la quantité de chrome augmente, ce qui est en accord avec la bibliographie pour les aciers [41]. Il n'est pas constaté d'écart sur la position de la transformation magnétique entre les nuances renforcées et non renforcées. Cette transition est visible au chauffage mais aussi au refroidissement. Il faut noter qu'au refroidissement, cette transition masque en partie la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. En effet, la transition magnétique se produit au sein de la ferrite donc dès l'apparition du domaine ferritique. Le pic de curie débute simultanément ce qui ne permet pas de distinguer la transition ferritique de la transition magnétique au refroidissement. Cependant le chauffage permet de très bien distinguer la transition $\alpha \rightarrow \gamma$.

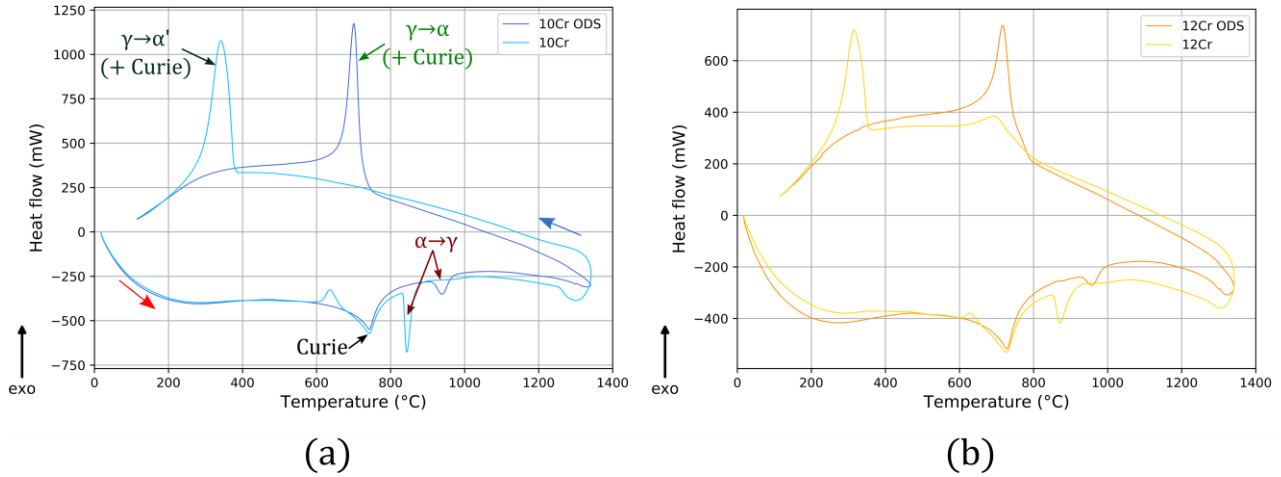


Figure III-7 : Comparisons DSC des nuances renforcées et non renforcées comportant 10%*m Cr* et 12%*m Cr*.

En ce qui concerne le changement de phases les températures et enthalpies sont regroupées dans le **Tableau III-2**.

	A_{c_1} (°C)	A_{c_3} (°C)	<i>Etendue</i> $A_{c_3} - A_{c_1}$ (°C)	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}$ (J/g)
10Cr ODS	914,0	964,1	50,1	5,055
10Cr	834,4	863,3	28,9	10,696
12Cr ODS	929,1	985,8	56,7	3,286
12Cr	855,3	903,8	48,5	6,146

Tableau III-2 : Températures et enthalpies de changement de phases, des nuances renforcées et non renforcées comportant 10%*m Cr* et 12%*m Cr*, obtenues par DSC lors d'un chauffage à 10°C/min.

Comme attendu, du fait de l'abaissement de la vitesse de chauffage par rapport à la dilatométrie, les températures de changement de phases des nuances non renforcées se rapprochent des valeurs calculées à l'équilibre par ThermoCalc (**Figure III-8**).

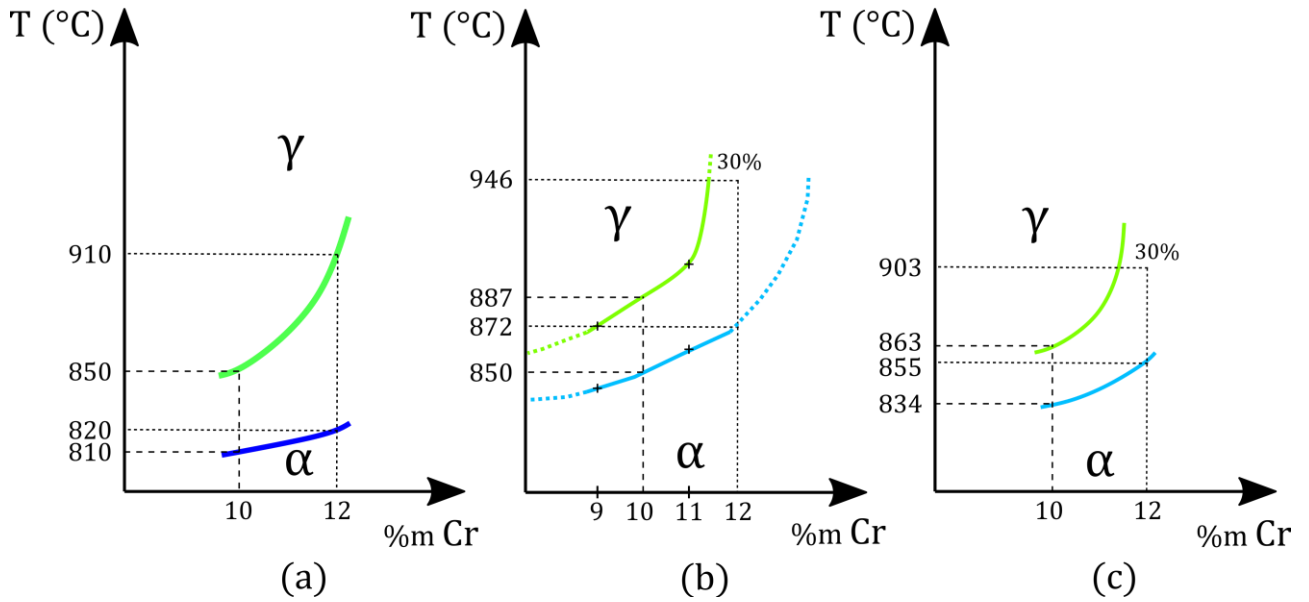


Figure III-8 : Forme de la boucle γ dans le diagramme de phases Fer-Chrome selon les données ThermoCalc (a), selon les données de dilatométrie au chauffage à $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ (b) et selon les données de DSC au chauffage à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (c) des nuances non renforcées.

Pour autant, le décalage vers les plus hautes températures de changement de phases des nuances renforcées est toujours vrai. Les observations, à partir des mesures de dilatométrie, sur la variation de l'étendue ($Ac_1 - Ac_3$) entre les nuances renforcées et non renforcées, sont aussi vérifiées avec les mesures de DSC. L'étendue en température reste différente de celle obtenue par ThermoCalc. Par conséquent, les changements de morphologie du domaine γ décrits sur la [Figure III-5](#) sont confirmés. Les enthalpies de changement de phases sont très différentes pour les nuances renforcées et non renforcées puisqu'elles varient du simple, pour les nuances renforcées, au double pour les nuances non renforcées.

Les variations d'enthalpie selon la quantité de chrome proviennent du système chimique [130]. Cependant, l'écart d'enthalpie entre les nuances renforcées et non renforcées ne peut provenir d'une variation de chimie puisque seule l'adjonction de très faibles quantités d'yttrium les distingue. Ainsi, la différence d'enthalpie traduit plutôt la conservation d'une partie de la ferrite lors de l'austénisation. Tout comme le changement de volume observé sur les courbes de dilatométrie, l'enthalpie diminuée est une manifestation de la présence de la ferrite non transformée, qui réduit la fraction volumique du matériau subissant le changement de phases.

Les caractérisations des changements de phases décrivent un comportement significativement différent des nuances renforcées et non renforcées aussi bien en dilatométrie qu'en DSC.

L'analyse comparée des nuances renforcées et non renforcées fait apparaître des singularités (élévation de Ac_1 et Ac_3 , augmentation de l'étendue) au changement de phases. Ces singularités se traduisent par l'allure de la boucle γ très différente suivant que le matériau soit renforcé ou non (voir [Figure III-5](#)). Par ailleurs, les nuances renforcées de cette étude exacerbent cette singularité en comparaison d'autres matériaux ODS de la bibliographie [17,63]. En conclusion, la singularité

observée sur ces nuances renforcées avait déjà été remarquée sur d'autres nuances mais elle est ici exacerbée par le fait qu'elle induit une fraction significative de ferrite non transformée.

III.2.2. Quantification de la fraction de ferrite non transformée par dilatométrie

Au-delà du changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$, les nuances renforcées sont constituées d'une fraction $f_{\alpha_{NT}}$ de ferrite non transformée (NT) si elle existe et d'une fraction $1 - f_{\alpha_{NT}}$ d'austénite. Le coefficient de dilatation thermique, à haute température, est donc la somme pondérée de celui de la ferrite NT et de celui de l'austénite [33].

$$\alpha_{ODS} = f_{\alpha_{NT}} * \alpha_{\alpha_{NT}} + (1 - f_{\alpha_{NT}}) * \alpha_{\gamma} \quad (\text{III-1})$$

Où :

$f_{\alpha_{NT}}$: la fraction de ferrite non transformée ;

$\alpha_{\alpha_{NT}}$: le coefficient de dilatation thermique de la ferrite non transformée ;

α_{γ} : le coefficient de dilatation thermique de l'austénite.

Par cette équation, la fraction de phase $f_{\alpha_{NT}}$ peut-être déterminée si l'estimation du coefficient de dilatation thermique de la ferrite non transformée, dans l'intervalle de température considéré, est possible.

Par conséquent, dans cette approche, le coefficient de dilatation mesuré à haute température à l'issue de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ est comparé à celui de l'austénite pure. En première approche, sont supposés que les coefficients de dilatation thermique des phases ferritique et austénitique restent constants sur les plages de températures analysées.

Tout d'abord, avant d'exploiter les coefficients de dilatation thermique, il est nécessaire d'évaluer leur sensibilité à la vitesse de chauffage, mais aussi d'étudier leur évolution en fonction de la température pour des nuances plus standard.

III.2.2.1. Coefficients de dilatation thermique des aciers ODS

Le calcul du coefficient de dilatation thermique est rappelé dans l'[annexe VII.2.](#) Le choix du pas de calcul en température est de $5^{\circ}C$.

La [Figure III-9](#) détaille l'évolution du coefficient de dilatation thermique de la nuance 12Cr ODS lors d'un chauffage à la vitesse de $1^{\circ}C/s$. Elle met en évidence quatre grands domaines du coefficient. Le premier est à basse température ($T < 200^{\circ}C$), puis il y a un long palier intermédiaire ($T \in [200,800]$) bien en deçà de la transition austénitique. Au voisinage de la transition austénitique, visible par un pic à $980^{\circ}C$, il y a un accroissement de la valeur du coefficient ($T \in [800,930]$) qui marque le début du changement de phases. Enfin le dernier palier se situe après le changement de phases ($T > 1000^{\circ}C$).

Parmi les quatre domaines de coefficients de dilatation thermique, trois sont en deçà du changement de phases et représentent donc des coefficients de dilatation thermique de l'état ferritique.

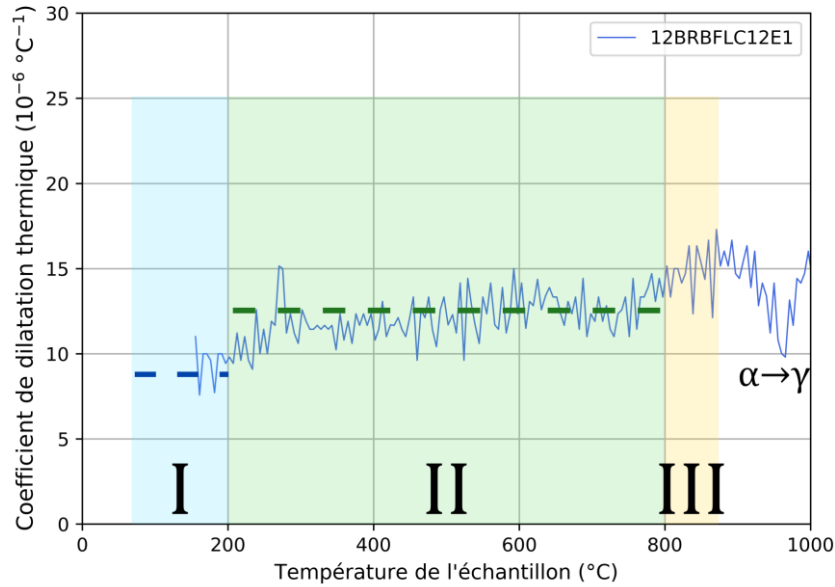


Figure III-9 : Evolution du coefficient de dilatation thermique lors d'un chauffage à $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ de 150°C jusqu'à 1000°C à partir d'un état métallurgique purement ferritique de la nuance comportant $12\%m\text{ Cr}$.

La zone *II* est considérée comme la zone à moyenne température, la zone qui prend en compte l'élévation de la température (sans atteindre le changement de phases) pour le coefficient de dilatation thermique de la ferrite. La valeur moyenne du coefficient sur cette plage sera considérée comme le coefficient de dilatation thermique de l'état ferritique de la nuance 12Cr ODS. Sa valeur est $\alpha_{\text{Ferrite}}^{12\text{Cr ODS}} = 12,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. La même procédure permet de fournir le coefficient de dilatation thermique de l'état ferritique de la nuance 10Cr ODS : $\alpha_{\text{Ferrite}}^{10\text{Cr ODS}} = 12,4 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Pour ces deux nuances, à la composition chimique proche, la ferrite semble avoir le même coefficient de dilatation thermique.

Il est donc important de noter que le coefficient de dilatation thermique est dépendant de la structure cristallographique (ferrite ou austénite), de la température et dans une moindre mesure, ici, de la teneur en chrome. La contribution de la nano-précipitation n'est pas mise en lumière puisque ces deux nuances ont une distribution de nano-précipités proche (annexe VII.1.).

La bibliographie donne des valeurs du coefficient de dilatation thermique d'un acier ferritique de l'ordre de $12 - 14 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [33,131]. Les valeurs obtenues pour les nuances renforcées semblent donc en concordance avec les données connues sur d'autres nuances plus standard.

III.2.2.2. Quantification de la fraction de ferrite non transformée

La méthode dilatométrique nécessite de connaître $\alpha_{10\text{Cr ODS}}$, $\alpha_{12\text{Cr ODS}}$, $\alpha_{\alpha_{\text{NT}}}$ et α_{γ} (éq. (III-1)) Afin de collecter la valeur du coefficient de dilatation thermique de l'état austénitique ODS de manière précise, plusieurs mesures ont été considérées (une dizaine). Le coefficient est calculé pour un chauffage de $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ entre les températures de 1000°C et 1100°C . Le pas de calcul choisi est

toujours de 5°C. Ces conditions permettent de calculer le coefficient dans le domaine austénitique pour une dizaine d'essais et d'obtenir une moyenne représentative.

Ainsi, les coefficients de dilatation thermique obtenus dans l'état austénitique des deux nuances, sont présentés dans le **Tableau III-3**.

	α_{ODS} (.10 ⁻⁶ °C ⁻¹)
10Cr ODS	16,7 ± 0,3
12Cr ODS	16,1 ± 0,8

Tableau III-3 : Coefficients de dilatation thermique des nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS calculés au-delà de la fin de la transformation austénitique entre 1000°C et 1100°C avec un pas de 5°C.

Le coefficient de dilatation thermique de la ferrite non transformée au-delà de l'austénisation est délicat à obtenir. Une hypothèse possible consiste à considérer que le coefficient de dilatation thermique de la ferrite non transformée dans le domaine austénitique est équivalent à celui de la plage II (**Figure III-9**). Au regard de cette hypothèse :

$$\alpha_{\alpha_{NT}}^{10Cr ODS} (1000 - 1100^{\circ}C) = \alpha_{Ferrite}^{10Cr ODS} (200 - 800^{\circ}C)$$

$$\alpha_{\alpha_{NT}}^{12Cr ODS} (1000 - 1100^{\circ}C) = \alpha_{Ferrite}^{12Cr ODS} (200 - 800^{\circ}C)$$

(III-2)

Il ne reste plus qu'à évaluer le coefficient de l'austénite. Cette valeur est obtenue à partir de données de nuances issues de la bibliographie, dont la composition chimique est proche des nuances de cette étude : $\alpha_{\gamma} = 20,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$ [33,53].

Dans ces conditions, les valeurs des fractions de phases (éq. (III-1)) sont regroupées dans le **Tableau III-4**.

	α_{ODS} (.10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	$\alpha_{\alpha_{NT}}$ (.10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	α_{γ} (.10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	$f_{\alpha_{NT}}$ (%)
10Cr ODS	16,7 ± 0,3	12,4	20,0	43,6 ± 1,4
12Cr ODS	16,1 ± 0,8	12,3	20,0	50,7 ± 3,5

Tableau III-4 : Quantification des fractions de phases (ferrite non transformée et austénite) à haute température dans le domaine austénitique pour les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS entre 1000°C et 1100°C lors d'un chauffage à 1°C/s.

La fraction de ferrite non transformée est plus importante pour la nuance 12Cr ODS que pour la nuance 10Cr ODS. Cet aspect sera discuté au §III.6. et au **Chapitre IV.**

III.2.3. Quantification de la fraction de ferrite non transformée par calorimétrie

La caractérisation du changement de phases des nuances 10%*m* et 12%*m Cr* renforcées et non renforcées a permis de mesurer, par la DSC, l'enthalpie de changement de $\alpha \rightarrow \gamma$.

Cette mesure est utilisée pour quantifier la fraction de ferrite non transformée, et donc la fraction de matériau qui ne change pas de phases [132]. Pour ce faire, une référence enthalpique est considérée. Cette référence est du point de vue du changement de phases, comme l'équivalent de la nuance renforcée mais avec 100% de transformation en austénite. Les détails concernant la référence enthalpique sont présentés au §III.6.. La fraction de ferrite non transformée est donc obtenue à partir de la relation suivante :

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{ren,forcée} = (1 - f_{\alpha_{NT}}) * \Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{réf.érence} \quad (\text{III-3})$$

Avec :

$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{ren,forcée}$: l'enthalpie de changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ de la nuance renforcée ;

$f_{\alpha_{NT}}$: la fraction de ferrite non transformée ;

$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{réf.érence}$: l'enthalpie de changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ fournissant un changement de phases 100% austénitique.

Le **Tableau III-5** regroupe les valeurs d'enthalpie de changement de phases et les fractions de ferrite non transformée obtenues à partir des enthalpies.

	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}$ (J/g)	$f_{\alpha_{NT}}$ (%)
10Cr ODS	5,055	52,7
10Cr	10,696	—
12Cr ODS	3,860	55,4
12Cr	6,146	—

Tableau III-5 : Quantification des fractions de ferrite non transformée pour les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS à partir des enthalpies de changement de phases mesurées en DSC lors d'un chauffage à 10°C/min.

Les fractions obtenues par cette méthode sont proches de celles obtenues par la méthode de dilatométrie. Comme pour la méthode dilatométrique, la conclusion est que les deux nuances renforcées étudiées ici, contenant 10%*m* et 12%*m Cr*, possèdent une fraction de ferrite non transformée comparable, de l'ordre de 50%.

Les analyses dilatométriques et calorimétrique des échantillons des nuances renforcées ont permis de fournir une image de la manifestation de la ferrite non transformée au moment du changement de

phases $\alpha \rightarrow \gamma$ et une quantification de la fraction de cette phase. Bien que cette analyse macroscopique permette de déceler la manifestation de la ferrite non transformée, il est nécessaire de poursuivre l'analyse pour identifier sa répartition spatiale au sein de la microstructure.

III.3. CARACTERISATIONS MICROSCOPIQUES

L'objectif de l'analyse microstructurale détaillée ici est d'identifier la répartition au sein de la microstructure de la ferrite non transformée dans les deux matériaux 10Cr ODS et 12Cr ODS. A température ambiante, la microstructure est constituée de ferrite et de ferrite non transformée ou de martensite et de ferrite non transformée. Dans ces deux cas, les structures cristallographiques sont cubiques centrées. Contrairement aux mesures de DRX à 1050°C où la distinction entre la ferrite et l'austénite était aisée du fait de la différence de structure cristallographique, à température ambiante cette distinction cristallographique ne peut plus être effectuée l'austénite étant transformée. La principale difficulté est donc de distinguer la ferrite non transformée du reste du matériau.

L'observation microstructurale en EBSD permet facilement de distinguer la ferrite de l'austénite du fait de la différence de structure cristallographique (§II.4.1.2.) à température ambiante. Il est également possible d'utiliser des indicateurs pour discerner les structures ferritiques et martensitiques [133–137]. Il est donc, dans le cas présent, approprié de jouer sur le refroidissement de l'échantillon pour révéler la ferrite et la martensite puisque l'austénite ne subsiste pas à la température ambiante. L'idée est donc de tremper l'échantillon comportant de la ferrite non transformée depuis l'état austénitique. Cette trempe permettra de figer la structure haute température et donc la répartition α_{NT}/γ . A l'issue de la trempe, les matériaux seront composés de ferrite non transformée et de martensite (α_{NT}/α'). Les échantillons analysés en EBSD suivent donc un traitement d'austénitisation suivi d'une trempe. Ce traitement est réalisé au sein du dilatomètre pour s'assurer d'une vitesse de trempe élevée et contrôlée afin que l'intégralité de l'austénite se transforme effectivement en martensite.

III.3.1. Microstructure de l'état α_{NT}/α'

Le suivi de l'allongement thermique des échantillons trempés ultérieurement analysés en EBSD (10Cr ODS et 12Cr ODS) est présenté sur la [Figure III-4](#). Il est alors constaté au refroidissement que l'intégralité du matériau austénitisé se transforme en martensite aux alentours de 200°C. Les échantillons analysés en EBSD sont donc des échantillons biphasés : α_{NT}/α' . La [Figure III-10](#) et la [Figure III-11](#) présentent, respectivement, l'analyse EBSD des nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS.

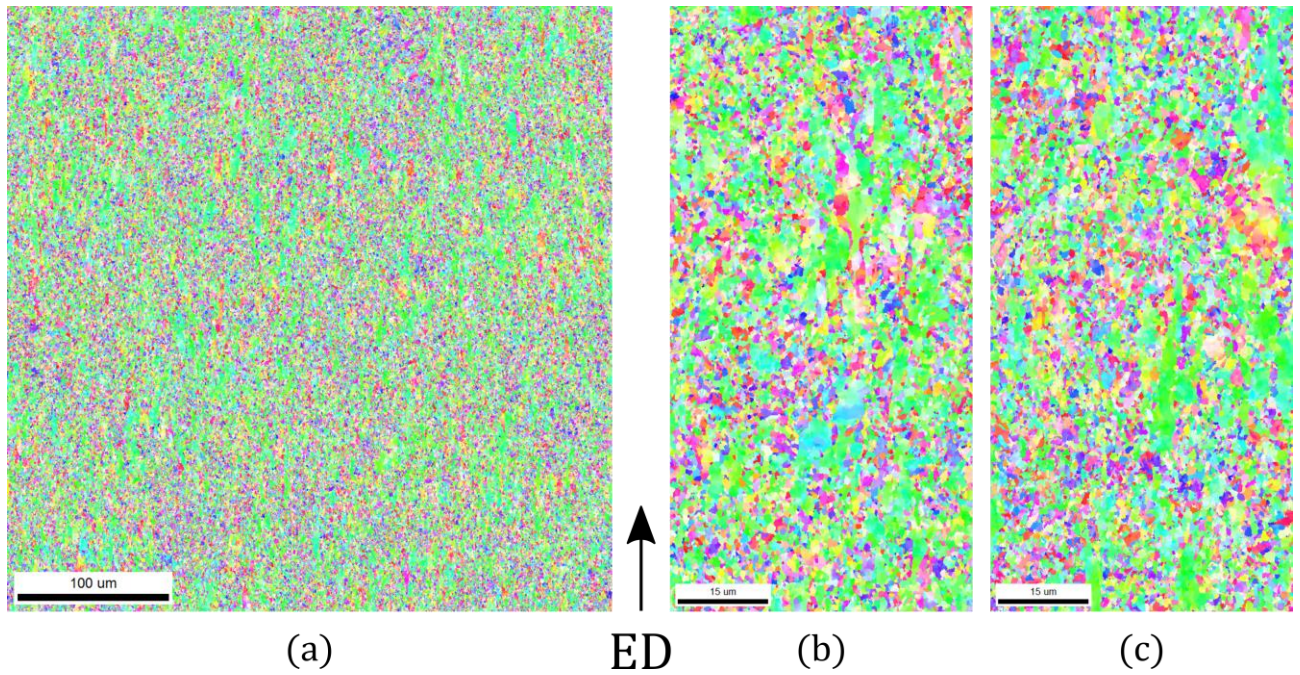


Figure III-10 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) de la nuance 10Cr ODS après une trempe à $-10^\circ\text{C}/\text{s}$ depuis 1100°C , vue globale $400 * 400 \mu\text{m}^2$ (a), vues détaillées $100 * 50 \mu\text{m}^2$ (b) et (c).

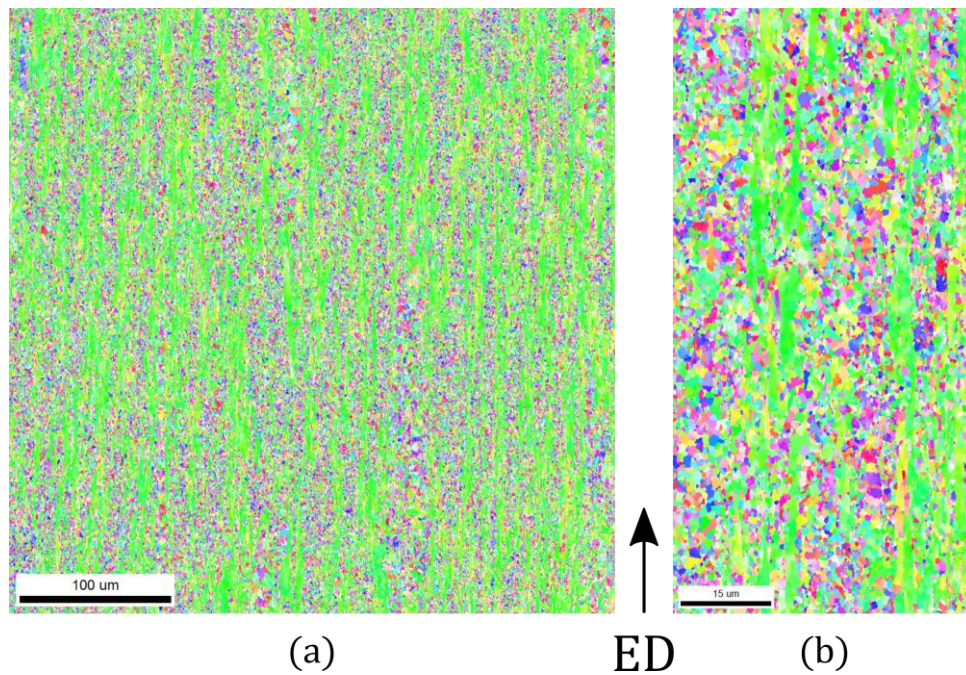


Figure III-11 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) de la nuance 12Cr ODS après une trempe à $-10^\circ\text{C}/\text{s}$ depuis 1100°C , vue globale $400 * 400 \mu\text{m}^2$ (a), vue détaillée $100 * 50 \mu\text{m}^2$ (b).

L'observation des deux matériaux dans l'état trempé met en avant un contraste de microstructure au sein du matériau. La microstructure est composée des deux microstructures élémentaires suivantes :

- une première microstructure élémentaire composée de grains avec une morphologie allongée selon la direction de filage et d'orientation $\langle 110 \rangle \parallel ED$, il s'agit de la fibre cristallographique α ;
- une seconde microstructure élémentaire composée de grains avec une morphologie quasi-équiaxe et d'orientations cristallographiques plus aléatoires.

La distinction de ces deux microstructures élémentaires est valable pour les deux matériaux 10Cr ODS et 12Cr ODS. Néanmoins, le contraste de ces deux microstructures élémentaires est plus franc pour la nuance 12Cr ODS. En effet, la cartographie de taille $400 * 400 \mu m^2$ de la nuance 12Cr ODS montre une répartition très contrastée des deux microstructures élémentaires dans une microstructure quasi composite qu'il est possible de qualifier de « bambou », elles sont d'environ $100 \mu m$ de long et $5 \mu m$ de large. Ce contraste est moins marqué pour la nuance 10Cr ODS. La répartition au sein de cette nuance 10Cr ODS est davantage une répartition en cellules équiaxes. Des cellules quasi-équiaxes composées de la microstructure élémentaire de fibre $\langle 110 \rangle \parallel ED$ sont espacées par d'autres cellules quasi-équiaxes composées quant à elles de la microstructure élémentaire de grains désorientés.

Ces matériaux sont obtenus par extrusion à chaud. Comme indiqué au §I.2.3., les matériaux extrudés possèdent une texture de fibre α du fait de la déformation subie. Ainsi, la microstructure d'un matériau brut de filage est composée plutôt de grains allongés dont l'orientation cristallographique préférentielle est $\langle 110 \rangle \parallel ED$. Cette microstructure fibrée est communément observée pour les nuances ferritiques ne comportant pas de changement de phases [64]. Pour ces raisons, il est considéré que la microstructure élémentaire de grains allongés hérite son orientation (fibre α) de l'opération d'extrusion à l'état ferritique à haute température. Cette microstructure élémentaire correspondrait alors à la ferrite non transformée caractérisée en DRX et en dilatométrie. Par ailleurs, les nuances ferritiques consolidées par extrusion à chaud peuvent présenter en EBSD un inventaire, non négligeable, de grains équiaxes d'orientations aléatoires [47]. Il n'est donc pas établi que la totalité des grains possédant une orientation aléatoire représente la martensite et donc la phase austénitique à haute température.

L'observation de l'état trempé permet donc d'identifier une portion de matériau susceptible d'être de la ferrite non transformée. Pour autant, elle ne permet pas, en l'état, une distinction claire permettant la quantification de la fraction de ferrite non transformée. Il est donc nécessaire d'utiliser un autre indicateur pour discriminer la ferrite non transformée au sein de la martensite.

III.3.2. Quantification de la ferrite non transformée par EBSD

Les cartographies EBSD de l'état trempé permettent, à condition de distinguer précisément la ferrite de la martensite, de fournir une quantification de la fraction surfacique de la ferrite non transformée. Pour distinguer la ferrite de la martensite, la méthode proposée est celle du contraste des bandes de Kikuchi [134] (Figure III-12).

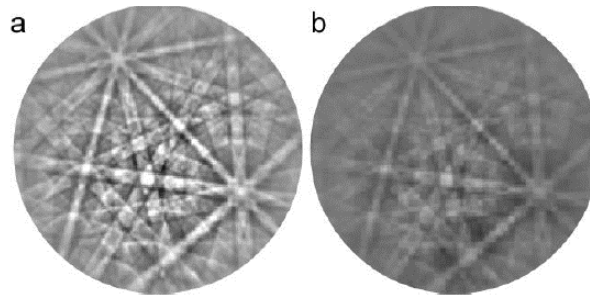


Figure III-12 : Clichés de diffraction EBSD pour les phases ferritiques (a) et martensitiques (b) [134].

Le contraste de bandes correspond à la donnée « Image Quality » (IQ) dans le logiciel OIM (§II.4.1.1.). La méthode repose sur la constatation suivante : la ferrite possède un IQ élevé tandis que la martensite possède un IQ plus faible. Dans ce cas, la répartition de l'IQ doit être logiquement bimodale si elle traduit l'existence de ces deux populations de grains ferritiques et martensitiques. En conséquence, cette méthode repose principalement sur le choix du seuil entre la ferrite et la martensite sur la distribution d'IQ.

La Figure III-13 présente un exemple d'analyse issue de la bibliographie pour un matériau constitué de martensite et de ferrite.

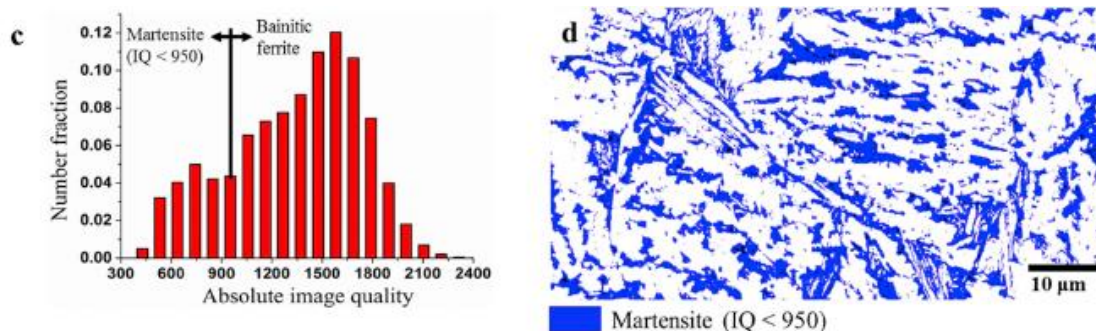


Figure III-13 : Exemple d'analyse de l'IQ pour distinguer la martensite de la ferrite [135].

De façon à exacerber le phénomène de contraste de bande, la valeur moyennée sur un grain est préférée. En effet, cette approche permet d'améliorer le contraste entre les grains de nature différente [136].

La Figure III-13 présente la manière la plus intuitive de placer le seuil puisque celui-ci est placé à la valeur d'IQ pour laquelle apparaît un changement de régime d'IQ. D'autres manières de placer ce seuil peuvent être imaginées. Par exemple, il est possible de lisser et d'interpoler chacun des domaines d'IQ par une fonction mathématique [137], l'intersection de ces fonctions mathématiques permet alors de définir le seuil. Bien que cette dernière méthode puisse sembler la plus robuste et reproductible, elle comporte de nombreux biais. Le fait de déterminer la (ou les) fonction mathématique nécessaire pour interpoler les signaux introduit un biais. Une fois la fonction choisie, l'interpolation génère des erreurs. Pour les minimiser, il faut déterminer certains paramètres de la fonction d'interpolation comme l'étendue ou encore la position des extrema. Enfin, une autre difficulté majeure est de savoir dans quelle proportion les contributions de la ferrite et de la martensite

se superposent. Cette dernière inconnue est celle qui génère, sans doute, le plus d'erreur. En effet, selon la supposition faite sur les deux fonctions d'interpolation, leur étalement et leur superposition reste difficile à évaluer et revient finalement à déterminer la position d'un seuil. L'utilisation d'une fonction d'interpolation n'est donc pas la méthode la plus précise du fait des erreurs cumulées qu'elle peut générer. La méthode de seuil simple, présentée sur la [Figure III-13](#), ne génère quant à elle qu'un type d'erreur : celui relié à la précision de la localisation du changement de régime d'IQ.

Ces deux méthodes ont été testées. Par la suite, dans le cadre de la quantification de la ferrite non transformée des nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS, l'utilisation d'un seuil simple placé sur l'inflexion de la courbe de fréquence en fonction de l'IQ (comme sur la [Figure III-13](#)) sera employé.

La [Figure III-14](#) présente les distributions d'IQ pour les nuances 10Cr ODS ([Figure III-10 \(c\)](#)) et 12Cr ODS ([Figure III-11 \(b\)](#)).

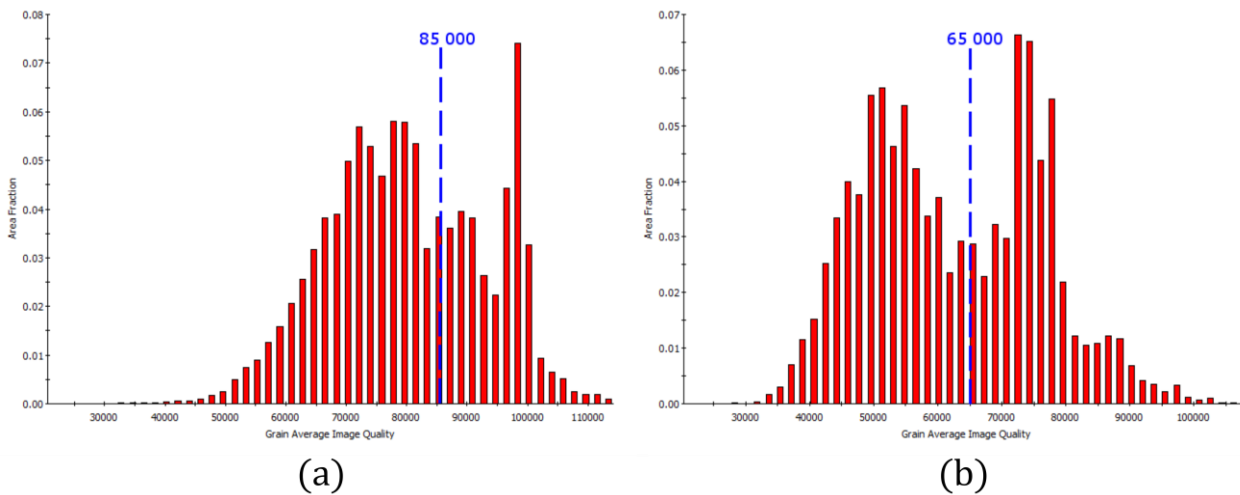


Figure III-14 : Distributions surfaciques de l'IQ moyen par grain pour les nuances 10Cr ODS(a) et 12Cr ODS (b) obtenues, respectivement, à partir des cartographies EBSD de la [Figure III-10 \(c\)](#) et de la [Figure III-11 \(b\)](#).

Il est important de noter que les plages d'IQ, et donc les seuils, ont des valeurs très différentes pour les deux matériaux. En effet, la valeur de l'IQ reste très dépendante de la surface analysée puisqu'elle dépend, entre autres, de la préparation de l'échantillon et de la nature de l'échantillon (composition chimique par exemple). Enfin, l'IQ dépend, aussi, des conditions d'acquisition, cette dépendance étant toutefois minimisée puisque les conditions d'acquisition sont identiques pour toutes les acquisitions (§II.4.1.2.).

Le seuil établi grâce à ces distributions d'IQ permet de reporter sur les cartographies les pixels dont l'IQ est au-dessus et en dessous de ce seuil [Figure III-15](#). Les grains colorés en rouge sont les grains dont l'IQ moyen est inférieur au seuil fixé tandis que les grains bleus sont ceux dont l'IQ moyen est supérieur au seuil.

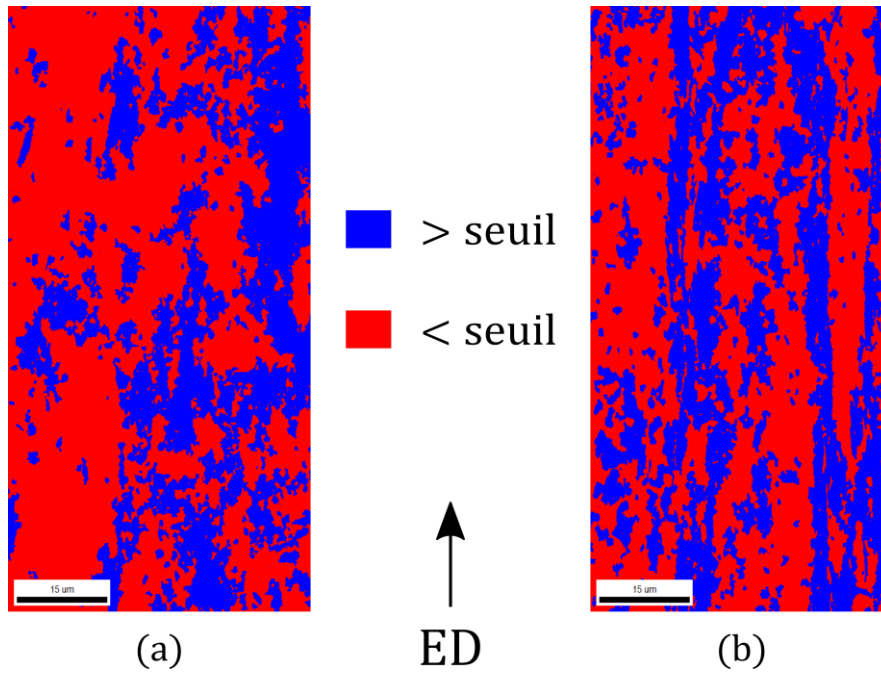


Figure III-15 : Répartitions surfaciques des grains à faible IQ associés à la martensite (rouge) et fort IQ associés à la ferrite (bleu) pour les nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) obtenues, respectivement, à partir des graphes d'IQ de la Figure III-14 (a) et de la Figure III-14 (b).

Les quantifications des fractions surfaciques sont regroupées dans le [Tableau III-6](#). Il est à noter qu'une seconde cartographie a été utilisée pour la nuance 10Cr ODS afin d'estimer la dispersion des résultats.

	Cartographie utilisée	$f_{\alpha_{NT}}$ (%)
10Cr ODS	Figure III-10 (b)	46,8
	Figure III-10 (c)	36,8
12Cr ODS	Figure III-11 (b)	42,8

Tableau III-6 : Quantification de la ferrite non transformée pour les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS à partir des cartographies EBSD des états trempés et des distributions d'IQ seuillées.

La dispersion de mesure par cette méthode est relativement importante (10%). Elle est principalement due à la représentativité de la zone analysée ou encore au graphe d'IQ dont le seuil peut, parfois, être délicat à placer. L'idéal serait donc de réaliser ce travail sur des cartographies plus grandes, comme celle de grandes tailles : $400 * 400 \mu m^2$. Cependant, il faut conserver un nombre de pixels suffisamment important par grain pour obtenir l'IQ moyen du grain. De ce fait, il faudrait conserver un pas de petite taille comme celui pour les cartographies de $100 * 50 \mu m^2$, conduisant alors à des temps d'acquisition beaucoup trop importants. Pour cette raison, la méthode choisie est l'utilisation d'une cartographie de petite taille correctement résolue dont la disposition des grains est représentative de celle observé sur la grande cartographie. Le [Tableau III-6](#) montre que cela n'est

pas toujours évident, d'où l'intérêt de coupler cette quantification à d'autres comme celle effectuée à partir des données de dilatométrie ou de DSC. L'avantage de l'EBSD, est de permettre l'identification de la microstructure associée à la ferrite non transformée.

Les fractions de ferrite non transformée estimées par cette méthode sont cohérentes avec les valeurs quantifiées par la méthode du coefficient de dilatation thermique ([Tableau III-4](#)) ou de DSC ([Tableau III-5](#)). A savoir, une quantité de ferrite non transformée du même ordre de grandeur pour les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS.

Malgré tout, l'analyse EBSD a apporté une image de la distribution des zones de ferrite non transformée au sein de la microstructure, tout en offrant une quantification additionnelle à celle établie par la méthode dilatométrique ou de DSC. Cette discrimination au sein des cartographies EBSD offre à présent la possibilité d'étudier, précisément, les grains composant la ferrite non transformée.

III.3.3. Propriétés des grains de ferrite non transformée

A partir de la sélection des grains de ferrite non transformée selon la méthode du seuil de l'IQ moyen par grain (détaillée au [§III.3.2.](#)), une partition comportant uniquement ces grains de ferrite est créé avec le logiciel OIM afin de les étudier spécifiquement.

La première observation concerne l'orientation cristallographique des grains constituant la phase ferritique non transformée. Au [§III.3.1.](#) il avait été précisé, que la ferrite non transformée se manifestait par des zones de grains allongés possédant une texture de fibre α . La [Figure III-16](#) et la [Figure III-17](#) présentent les cartographies d'orientations EBSD sur lesquelles la ferrite non transformée a été isolée de la martensite pour les deux nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS.

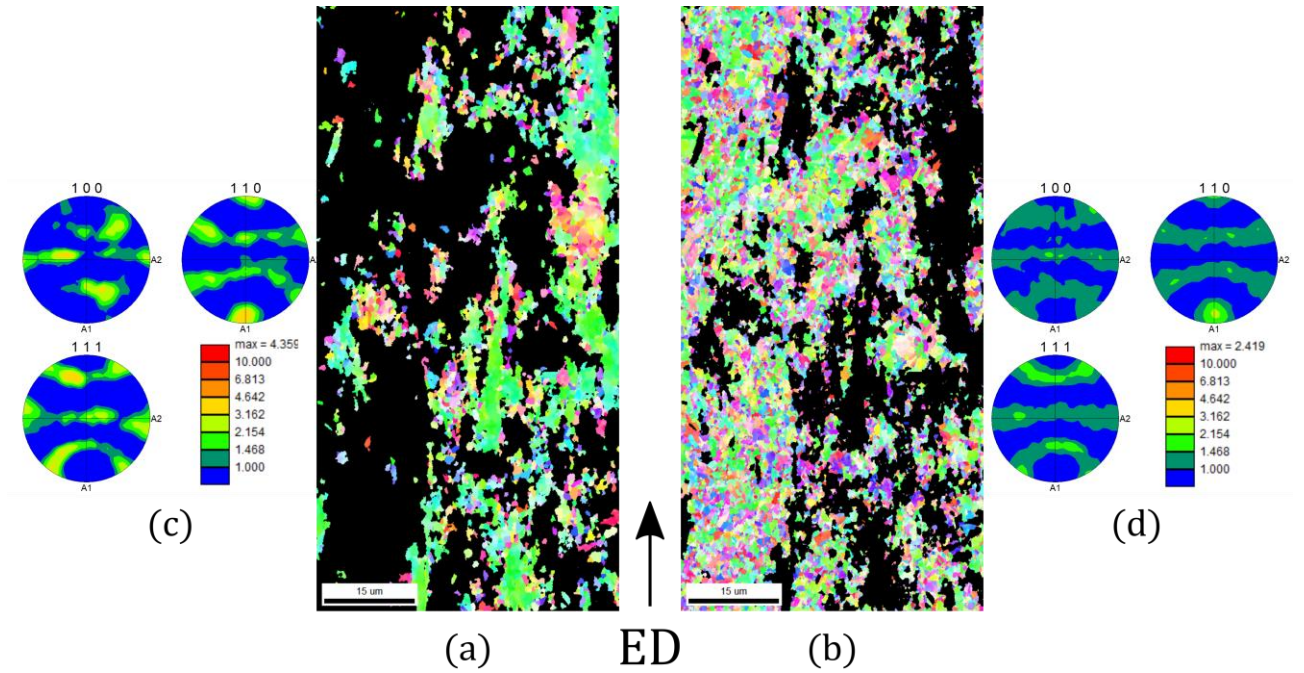


Figure III-16 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) de la nuance 10Cr ODS après une trempe à $-10^\circ\text{C}/s$ depuis 1100°C et figures de pôles pour les phases (a) et (c) de ferrite non transformée, (b) et (d) de martensite distinguées par la méthode du seuil d'IQ.

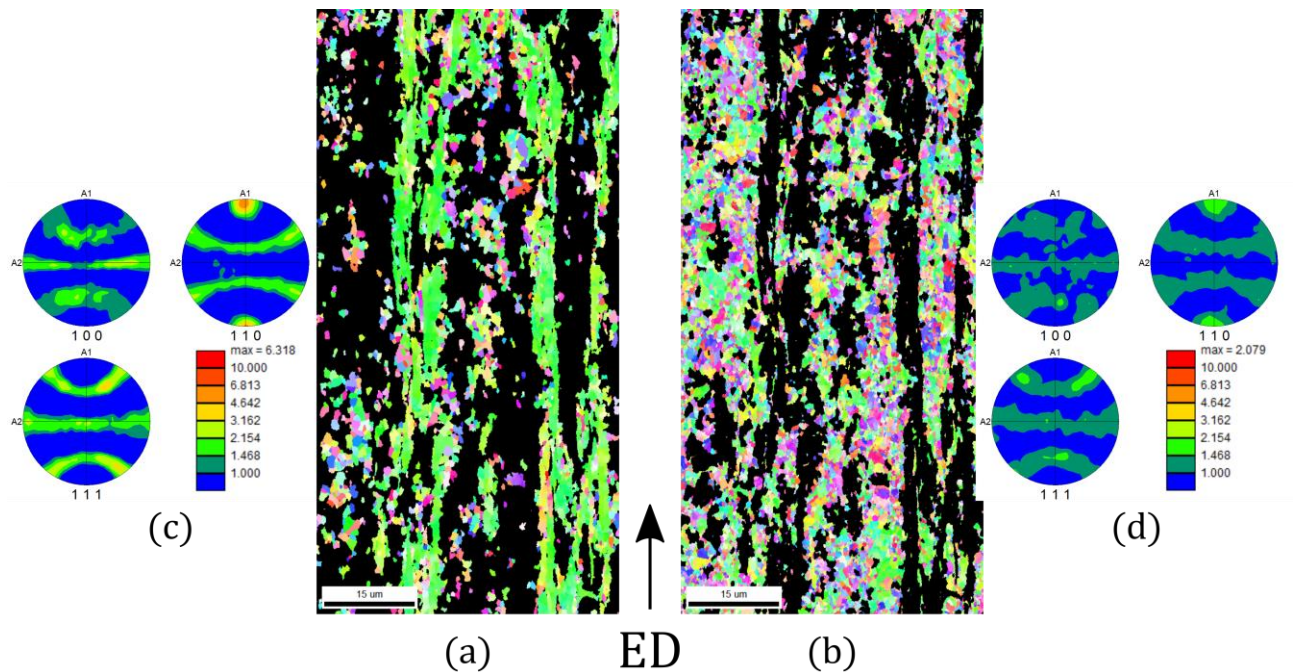


Figure III-17 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) de la nuance 12Cr ODS après une trempe à $-10^\circ\text{C}/s$ depuis 1100°C et figures de pôles pour les phases (a) et (c) de ferrite non transformée, (b) et (d) de martensite distinguées par la méthode du seuil d'IQ.

La Figure III-16 (a) confirme, comme attendu, la répartition des microstructures élémentaires décrites au §III.3.1. A savoir que les grains à la morphologie allongée et d'orientation $\langle 110 \rangle \parallel ED$ sont des zones de ferrite non transformée. Pour autant, cette figure révèle aussi la présence de plus petits grains désorientés au sein des zones identifiées comme étant de la ferrite non transformée. C'est ainsi

qu'il semble cohérent d'indiquer que les grains correspondant à la microstructure élémentaire composée des grains allongés et orientés $\langle 110 \rangle \parallel ED$ sont des grains de ferrite non transformée mais les grains de ferrite non transformée ne se limitent pas aux grains de cette microstructure élémentaire. En ce qui concerne la martensite, la [Figure III-16 \(b\)](#) montre que la martensite n'a qu'une très faible texture (en comparaison de la ferrite). Cette analyse est tout aussi vraie pour la nuance 12Cr ODS comme l'atteste la [Figure III-17](#). Comme cela avait déjà été évoqué, les microstructures élémentaires sont davantage allongées sur la nuance 12Cr ODS que sur la nuance 10Cr ODS.

Les observations microscopiques à travers l'EBSD ont permis d'identifier, de caractériser et de quantifier la fraction surfacique de grains composant la ferrite non transformée et d'observer sa répartition au sein du matériau. Du fait de la différence microstructurale des deux phases en présence, des gradients de propriétés mécaniques sont attendus.

III.4. CARACTERISATIONS PAR NANO-INDENTATION

De façon à mettre en évidence un gradient de propriétés mécaniques entre la ferrite non transformée et le reste du matériau, des essais de nanoindentation ont été réalisés. En effet, il est référencé ([§I.3.2.](#)) que la ferrite non transformée est susceptible de fournir une dureté plus importante que le reste du matériau qui change de phases. Ces essais ont donc pour objectif de mettre en évidence une différence de dureté entre la ferrite non transformée et le reste du matériau qui, lui, change de phases à haute température. Dans un premier temps, un échantillon trempé depuis $1100^{\circ}C$ est observé. La différence de dureté entre la martensite issue de l'austénite et la ferrite non transformée sera obtenue. Tout comme pour les analyses microstructurales détaillées au [§III.3.1.](#), la microstructure est composée de ferrite non transformée et de martensite. Dans un second temps, un échantillon à l'état entièrement ferritique est observé. Cet échantillon est refroidi suffisamment lentement depuis $1100^{\circ}C$ pour fournir un état purement ferritique. Le contraste mécanique recherché est cette fois-ci entre la ferrite non transformée et la ferrite issue de l'austénite.

La [Figure III-18](#) présente la répartition des empreintes dans les deux nuances ODS. Elles sont disposées le plus proche possible. La proximité des empreintes est de telle façon que l'indentation ne génère pas de contraintes mécaniques ou de déformation qui perturberaient la mesure dans une autre zone, ce qui fausserait les résultats.

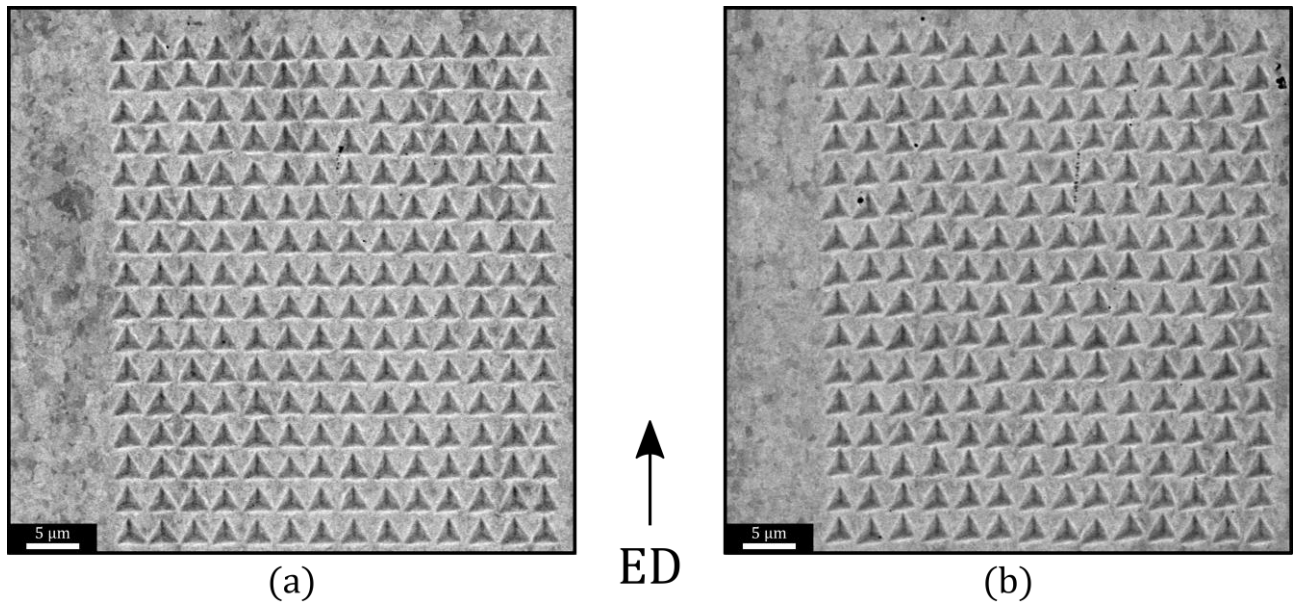


Figure III-18 : Observations MEB des cartes de nanoindentation pour les nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) dans l'état trempé.

Les résultats des essais de nanoindentation sont regroupés sous forme de cartes pour l'état trempé, c'est-à-dire incluant de la ferrite non transformée et de la martensite, sur la Figure III-19. Deux zones sont clairement distinctes, une zone à forte dureté ($> 11 \text{ GPa}$) et une zone à plus faibles duretés. Cette constatation est valable pour les deux matériaux 10Cr ODS et 12Cr ODS.

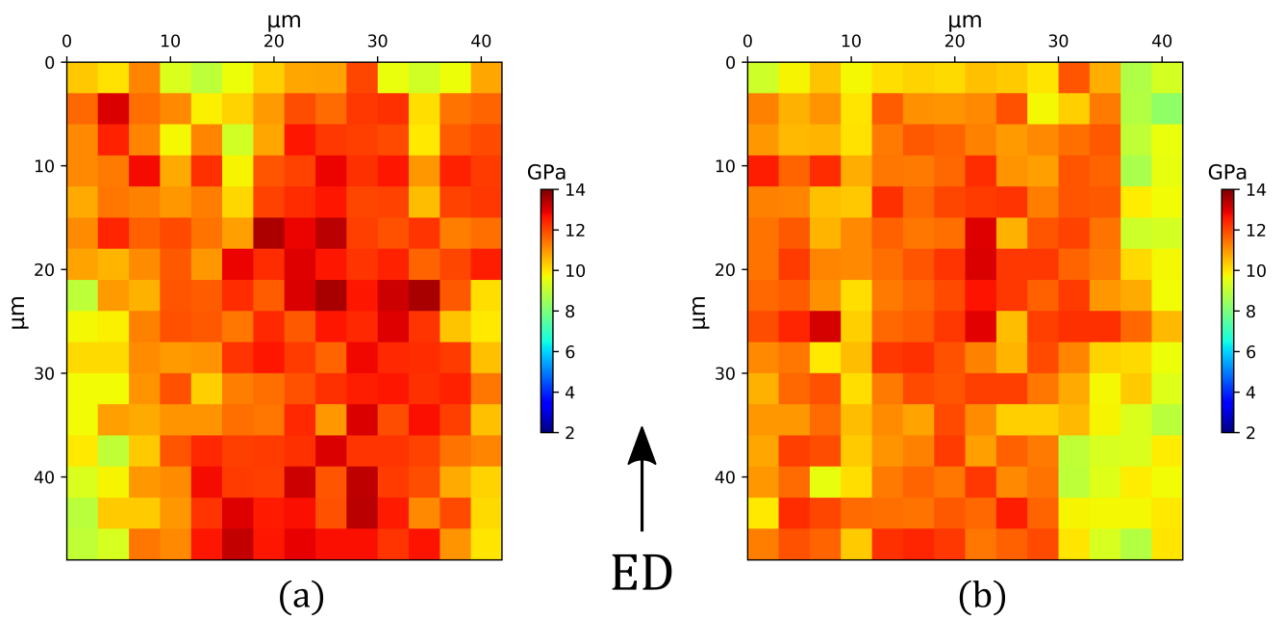


Figure III-19 : Cartes de nanoindentation des nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) dans l'état trempé.

La Figure III-20 présente sous forme d'histogramme l'intensité en GPa de chacune des indentations pour les deux nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS à l'état trempé. La distribution des intensités des indentations montre effectivement une distribution étalée qui illustre des zones à fortes et faibles duretés.

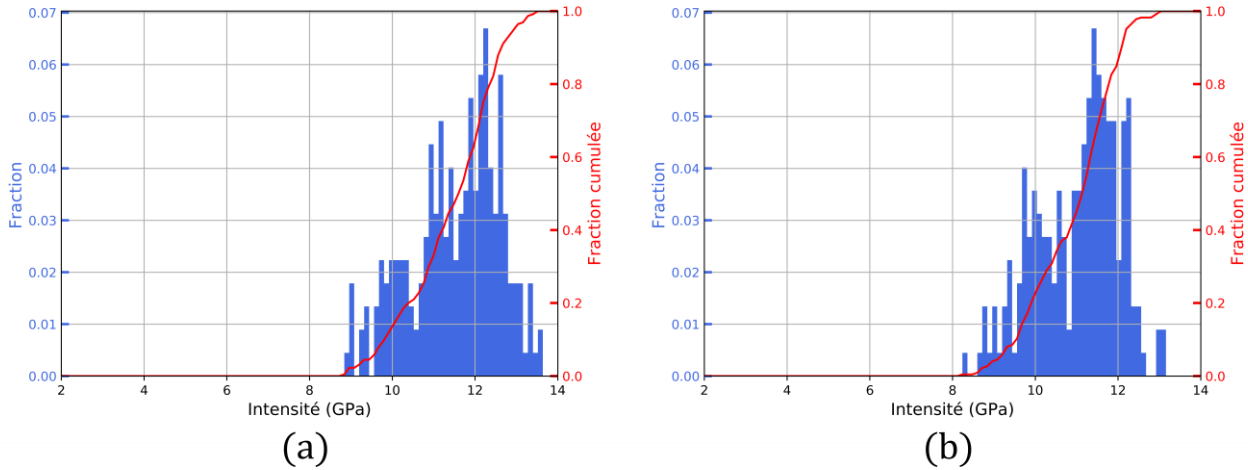


Figure III-20 : Histogrammes de répartition de l'intensité des indentations de la Figure III-19 pour les nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) à l'état trempé.

L'observation de ces distributions de dureté est cohérente avec la microstructure du matériau, composé de ferrite non transformée et de martensite. Il est cependant très difficile d'attribuer une des deux zones de dureté à la martensite ou à la ferrite. Même si la martensite possède usuellement une dureté plus importante que la ferrite [92], la présence de la nano-précipitation pourrait modifier cet ordre [138]. Pour tenter d'identifier la dureté de la ferrite non transformée sur ces cartes de nanoindentation, une cartographie EBSD est réalisée sur la même zone. La Figure III-21 présente ces observations pour la nuance 10Cr ODS.

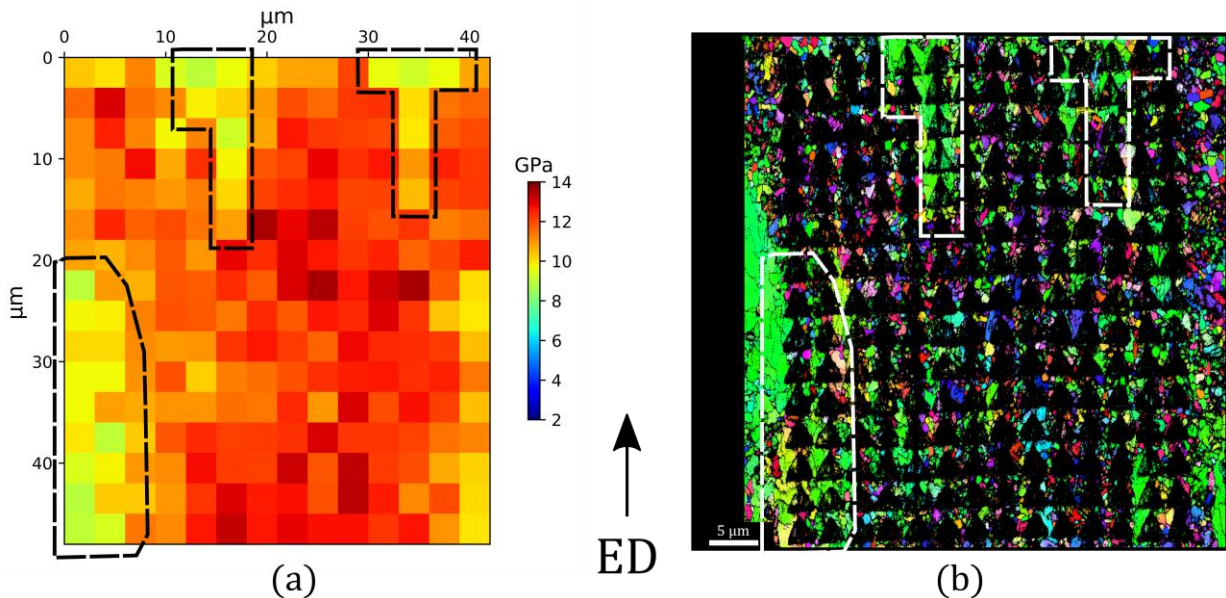


Figure III-21 : Comparaison de la carte de nanoindentation (a) et de la cartographie IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) (b) de la nuance 10Cr ODS après une trempé à $-10^\circ\text{C}/\text{s}$ depuis 1100°C . Les indents appartenant à la microstructure élémentaire composée de grains allongés ($\langle 110 \rangle \parallel ED$) sont entourés.

Il avait été montré que les zones à la microstructure élémentaire composée de grains allongés et orientés $\langle 110 \rangle \parallel ED$ étaient des zones de ferrite non transformée (voir §III.3.3.). La superposition de la cartographie EBSD à celle des indentations permet d'identifier les indentations qui se situent

dans les zones de cette microstructure élémentaire. Ces indentations sont entourés en pointillés blanc sur la [Figure III-21 \(b\)](#). La transposition de ces empreintes sur la carte de nanoindentation ([Figure III-21 \(a\)](#)) permet d'identifier que ces indentations appartiennent à des zones de dureté plus faible. Par ailleurs, ces zones de duretés plus faibles ($< 11 \text{ GPa}$, qui apparaissent en jaune ou vert sur la [Figure III-21 \(a\)](#)) ont une morphologie allongée qui est parallèle à la direction d'extrusion. Ces deux observations sont cohérentes avec l'idée que les zones de plus faibles duretés sont des zones de ferrite non transformée. Cette constatation est aussi en accord avec le fait que la martensite est réputée plus dure que la ferrite.

La question est désormais de savoir ce que devient ce gradient de dureté dans un matériau totalement ferritique. La ferrite, dite non transformée est-elle mécaniquement différente de la ferrite conventionnelle issue de l'austénite à haute température ?

La [Figure III-22](#) présente les cartes de nanoindentation dans les mêmes conditions que celles de la [Figure III-19](#) mais cette fois-ci au sein d'un matériau purement ferritique à l'issue du traitement thermique (refroidissement lent).

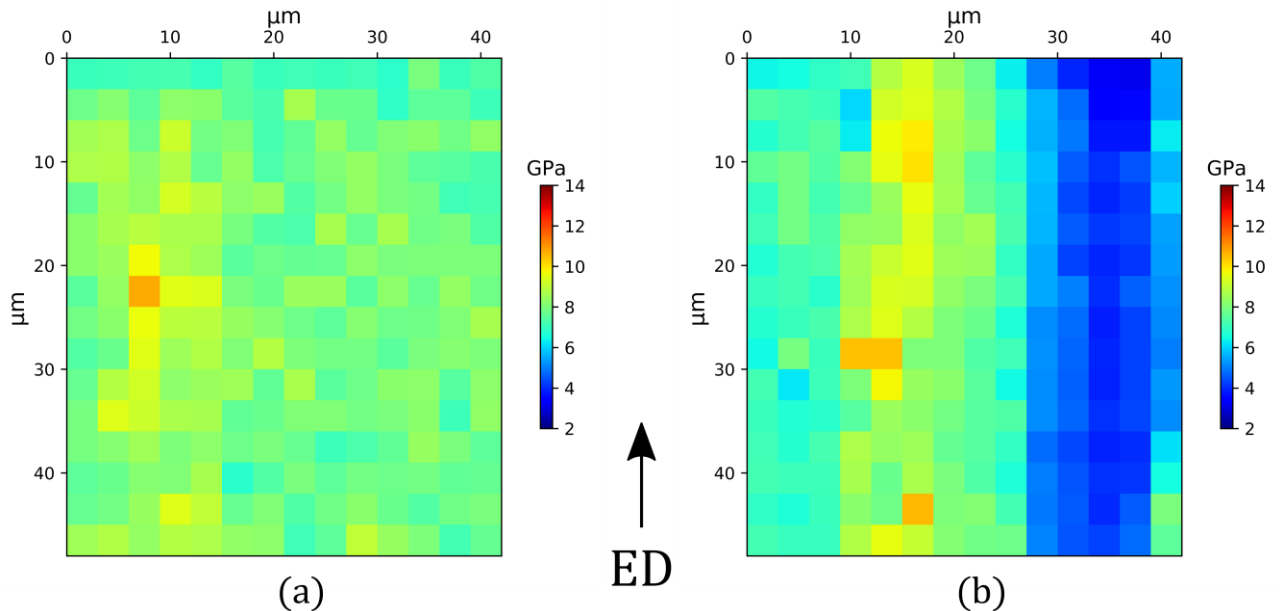


Figure III-22 : Cartes de nanoindentation des nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) à l'état ferritique.

Comme précédemment sur l'état trempé, un gradient de dureté est observé avec des zones de très faibles duretés ($< 8 \text{ GPa}$). La répartition des zones est cohérente avec la répartition des zones de ferrite non transformée dans ces deux nuances (voir [III.3.2.](#)), à savoir une répartition des microstructures élémentaires sous forme de domaines très allongés pour la nuance 12Cr ODS, et plus équiaxes pour la nuance 10Cr ODS. La [Figure III-23](#) présente les cartographies EBSD de ces zones analysées en nano-indentation.

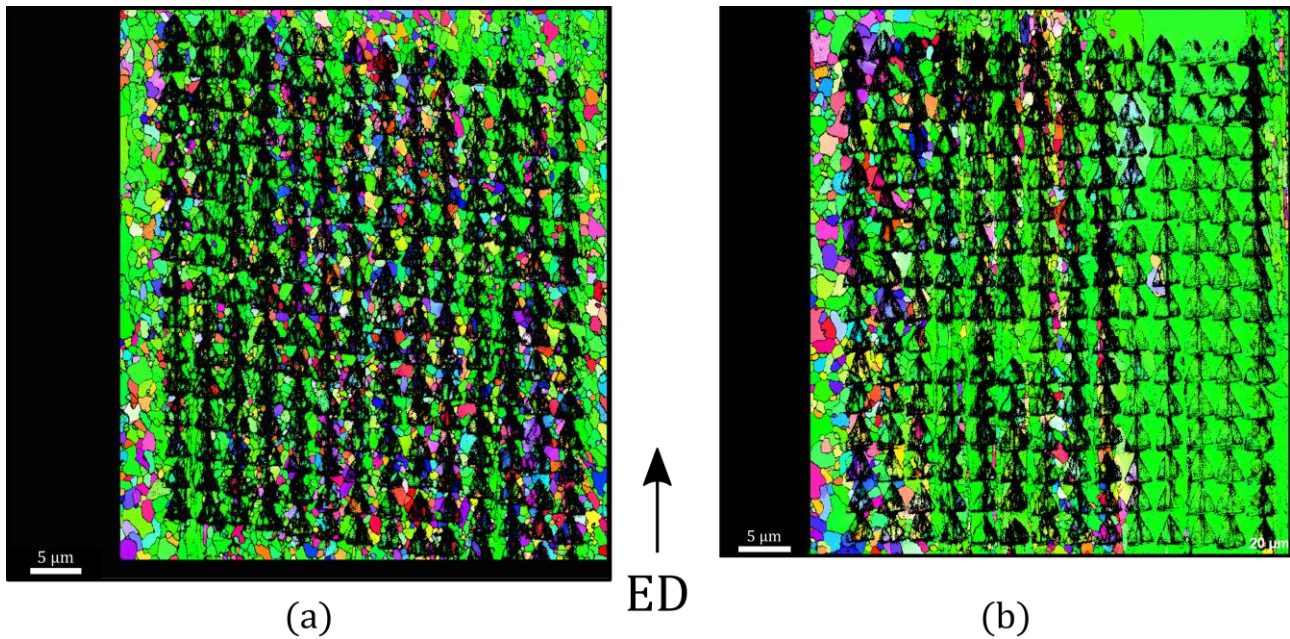


Figure III-23 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) des zones analysées en nano-indentation (Figure III-22) pour les nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) à l'état ferritique.

Les zones de très faibles duretés n'étaient pas visibles sur les échantillons trempés. Cette constatation tend à prouver que ces zones de très faibles duretés sont les zones du matériau qui change de phases et qui étaient martensitique sur l'échantillon trempé. Il faut préciser que dans le cas de la nuance 12Cr ODS, la grande zone de très faibles duretés (en bleu sur la Figure III-23 (b)) semble être de la ferrite issue de l'austénite mais la taille de grains est très différente constituant une zone de duretés extrêmement faibles. Par ailleurs, les zones de fortes duretés observées sur l'échantillon ferritique ont une dureté comprise entre 8 *GPa* et 12 *GPa*. Ces zones (de fortes duretés) ont donc des duretés très proches de celles de la zone identifiée comme la ferrite non transformée sur l'échantillon trempé (Figure III-19). Cette dureté ne semble pas évoluer avec les différents traitements thermiques. Pour ces deux raisons, les zones à faibles duretés observées sur l'échantillon ferritique sont identifiées comme des zones de ferrite issue de l'austénite au refroidissement (et donc qui subit le changement de phases). Enfin, les zones de ferrite non transformée dans les deux matériaux 10Cr ODS et 12Cr ODS ont des duretés comparables.

Ainsi, la ferrite non transformée, avec une dureté plus importante que la ferrite issue de l'austénite, pourrait jouer un rôle de phase durcissante lors de la mise en forme à froid (Chapitre VI).

III.5. UN PARADOXE CHIMIQUE

La présence de la ferrite non transformée s'est, entre autre, manifestée par des contrastes de microstructure. A l'échelle de la microstructure un autre contraste susceptible d'être mis en évidence est un contraste chimique. Comme indiqué au §I.2.2, certains éléments chimiques sont des marqueurs de la ferrite. L'étude se propose donc ici d'observer si la distribution des marqueurs chimiques de ferrite est cohérente avec les observations faites en EBSD.

III.5.1. Recherche de marqueurs chimiques de la ferrite

Afin d'explorer d'éventuelles ségrégations chimiques, des analyses à la microsonde de Castaing ont été réalisées. Ces cartographies sont quantitatives ce qui permet d'analyser la concentration massique des éléments. Pour obtenir une image représentative de l'échantillon, les cartographies mesurent $600 \times 600 \mu\text{m}^2$ avec une résolution de $1 \mu\text{m}$. La Figure III-24 et la Figure III-25 présentent la répartition du chrome, tungstène, titane, carbone, oxygène, nickel, manganèse, aluminium et silicium pour les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS à l'issue d'une trempe. Ces cartographies, à l'image des microstructures EBSD de la Figure III-10 (a) (c) et de la Figure III-11 (a) (b), sont donc obtenues à partir des échantillons dont les réponses dilatométriques à la trempe sont présentées en Figure III-4. Tout comme dans le cadre de la quantification de la fraction de ferrite non transformée par EBSD, l'étude d'un échantillon trempé permet de figer l'état à haute température, c'est-à-dire de figer l'éventuel contraste chimique entre la ferrite non transformée et le reste du matériau. Les compositions chimiques locales sont donc observées à une échelle proche de celle à laquelle la ferrite non transformée est observée.

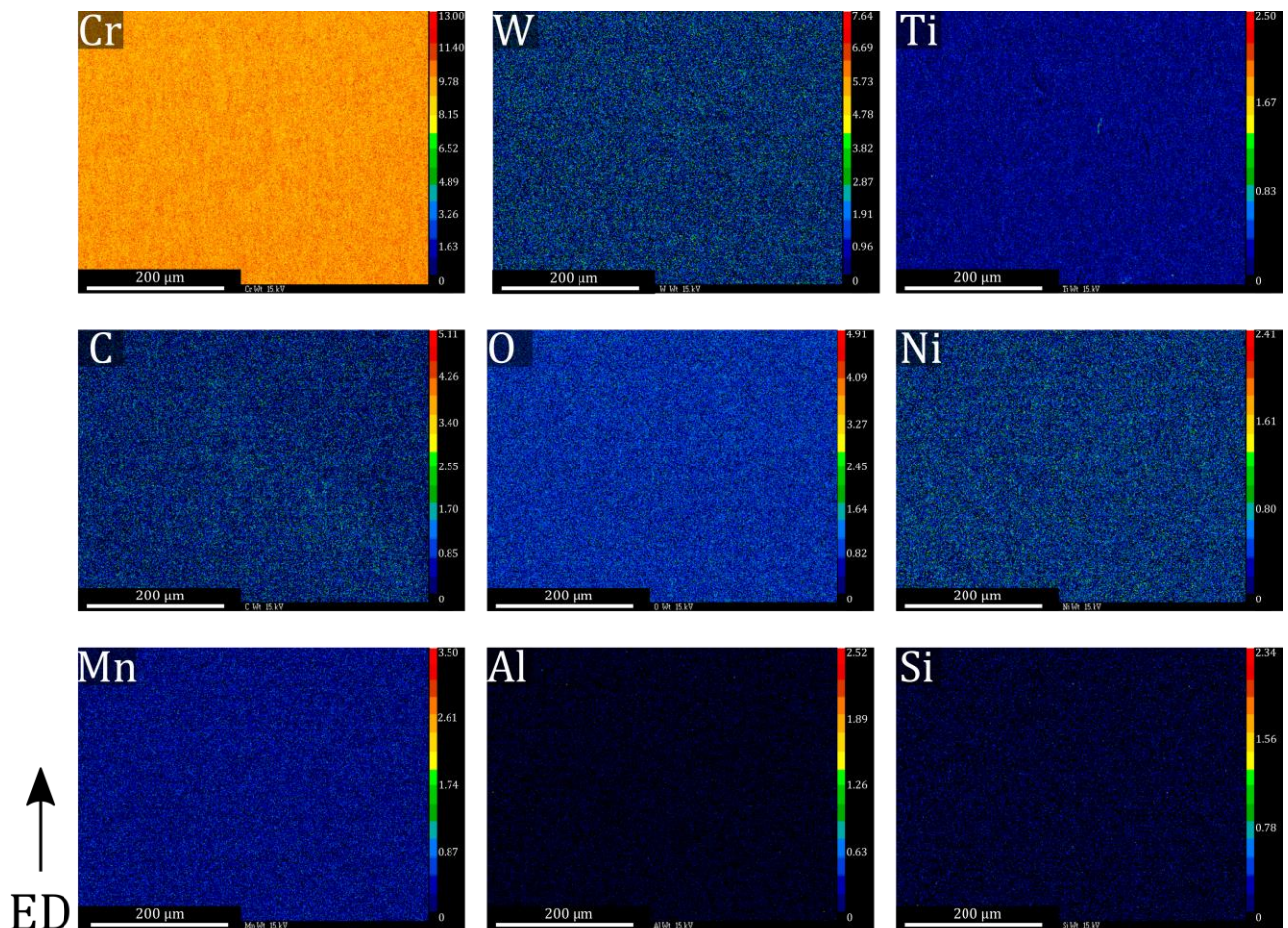


Figure III-24 : Cartographie de microsonde de Castaing quantitative des éléments chimiques Cr, W, Ti, C, O, Ni, Mn, Al et Si de la nuance 10Cr ODS à l'état trempé.

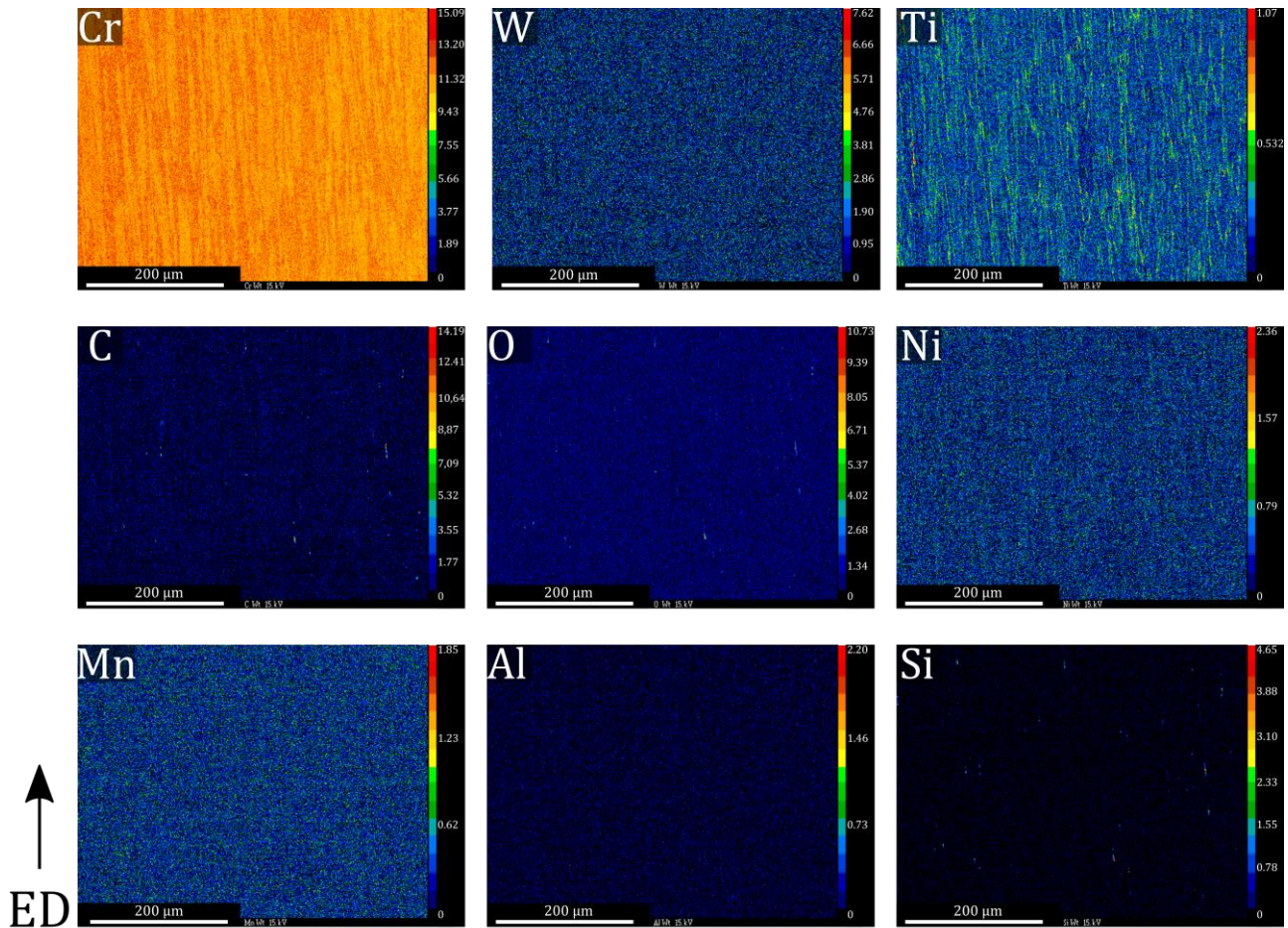


Figure III-25 : Cartographie de microsonde quantitative des éléments chimiques Cr, W, Ti, C, O, Ni, Mn, Al et Si de la nuance 12Cr ODS à l'état trempé.

Concernant les éléments mineurs C, O, Mn, Al et Si, leur quantification est principalement faite pour détecter d'éventuelles pollutions au cours du processus d'élaboration. La répartition très homogène de ces éléments pour les deux nuances exclue tout doute de pollution au cours du procédé.

Les principaux éléments α – gène : Cr, W et Ti présentent des distributions spatiales très différentes au sein des deux matériaux. Tout d'abord le chrome apparaît ségrégué dans les deux nuances. Des zones à forte teneur en chrome se distinguent de domaine à plus faible teneur en chrome. Cette constatation est en accord avec la présence d'une phase ferritique. De plus, la distribution des zones à forte teneur en chrome se fait de manière équiaxe pour la nuance 10Cr ODS tandis que ce sont des structures allongées, type « bambou » (d'une longueur d'environ 100 – 150 μm et de 5 – 15 μm de large), pour la nuance 12Cr ODS. Les dimensions de ces zones « bambou » sont plus faibles mais reste du même ordre de grandeur que celles identifiées sur la cartographie EBSD (§III.3.1. Figure III-17). La distribution des zones à forte et faible teneur en chrome est similaire à la distribution des deux microstructures élémentaires présentées au §III.3.1. et identifiées comme représentant la ferrite non transformée et le reste du matériau qui change de phases. Cette dernière observation, associée au fait que le chrome est un marqueur de ferrite, permet de confirmer un contraste chimique entre la ferrite non transformée d'une part et le reste du matériau qui change de phases d'autre part. Le tungstène quant à lui, un autre marqueur de ferrite, ne présente aucun contraste évident pour les

deux nuances, il est réparti de manière homogène, il ne peut donc constituer un marqueur de ferrite dans le cas présent. Le titane présente une répartition très différente dans les deux nuances. Sa répartition est très homogène sur la nuance 10Cr ODS tandis qu'elle se traduit par la présence d'hétérogénéités allongées et parallèles à la direction de filage sur la nuance 12Cr ODS. La répartition du titane ne coïncide pas avec les domaines de ségrégation du chrome.

L'observation de ces cartographies permet donc de mettre en évidence un contraste chimique au sein des deux nuances, concordant avec l'hypothèse de la présence de ferrite non transformée. La **Figure III-26** présente les cartographies d'IQ, IPF $\langle 110 \rangle \parallel ED$ et d'analyse EDS en chrome de la nuance 12Cr ODS à l'état trempé, donc composée de ferrite non transformée et de martensite. Les microstructures élémentaires de grains orientés $\langle 110 \rangle \parallel ED$ présentent une quantité de chrome plus importante que le reste du matériau. La microstructure élémentaire $\langle 110 \rangle \parallel ED$ a été identifiée au §III.3.1. comme étant celle de la ferrite non transformée. Ainsi, il semble que les grains de ferrite non transformée soient ceux dont la teneur en chrome est la plus importante.

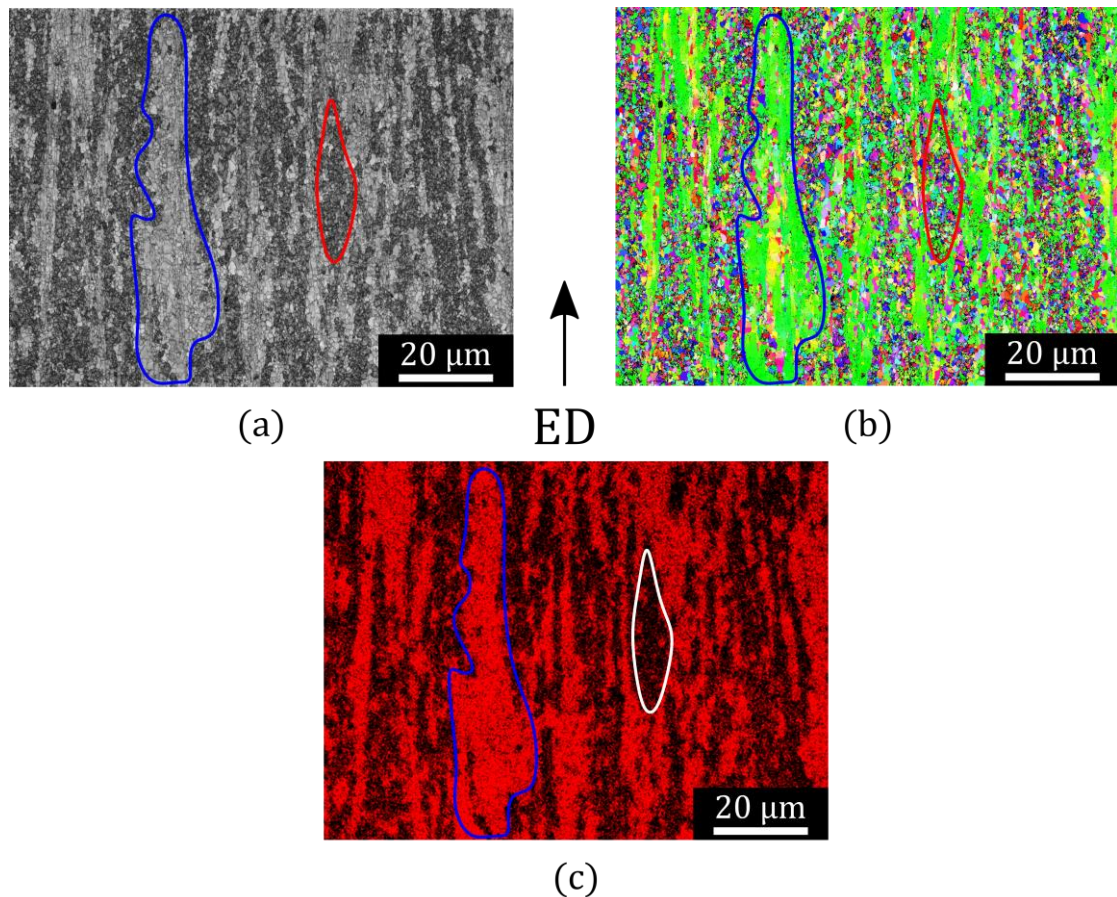


Figure III-26 : Cartographies de la nuance 12 Cr ODS, IQ (a), IPF $\langle uvw \rangle \parallel ED$ (b) et EDS de chrome (c). Une zone de ferrite non transformée est indiquée en bleu et de martensite en rouge selon le critère d'IQ.

Les cartographies quantitatives de microsonde recueillies vont permettre par la suite de détailler plus précisément les équilibres de phases que la composition chimique locale peut engendrer.

III.5.2. Equilibres thermodynamiques locaux

Les observations de microsonde de Castaing ont révélé des zones à fortes et faibles teneurs en chrome comme détaillé par la Figure III-29. Le diagramme de phases Fer-chrome (Figure III-1) montre qu’une zone riche en chrome se rapproche du domaine ferritique tandis qu’une zone à plus faible teneur en chrome pourrait davantage s’en écarter et donc s’austénitiser. Ce raisonnement est vrai pour un système fer-chrome parfait et sous réserve d’une solution solide parfaitement homogène (sans précipités et ségrégations). Dans le cas des alliages et donc ODS, il est nécessaire de prendre en compte les éléments chimiques les plus significatifs, c’est-à-dire ceux qui agissent le plus sur l’équilibre ferrite-austénite. Comme l’illustre la Figure III-27, le Nickel est un élément dit γ -gène très austénitisant [41], sa concentration, tout comme celle du chrome, affecte grandement l’équilibre ferrite-austénite.

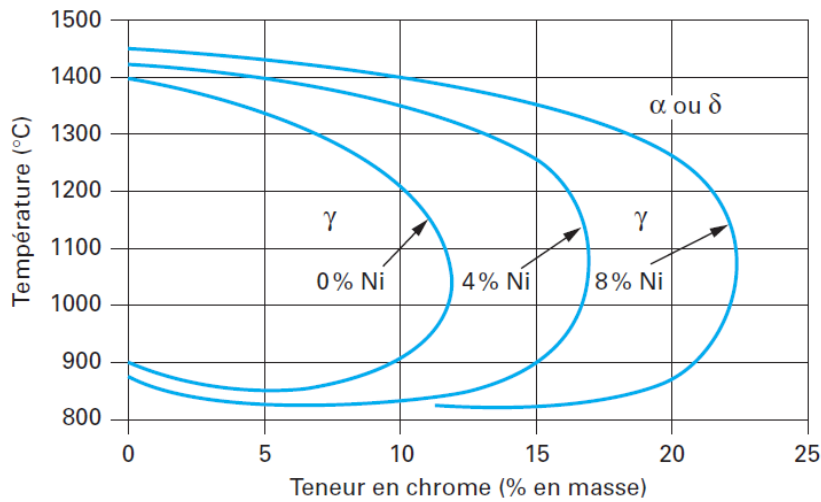


Figure III-27 : Effet de l’ajout de nickel sur la boucle gamma du système Fer-Chrome [41].

Etant donné l’effet important du chrome et du nickel sur ces équilibres de phases, il est pertinent de ne pas discuter à partir d’un diagramme ternaire Fe-Cr-Ni. De plus, le chrome et le nickel sont utilisés, notamment dans le domaine de la soudure, comme références d’éléments α -gène et γ -gène [139]. Cela signifie que la contribution de l’ensemble des éléments chimiques peut être rassemblée sous forme d’une teneur en chrome équivalente pour les éléments α -gène et d’une teneur en nickel équivalente pour les éléments γ -gène [140].

Plusieurs formules de chrome et nickel équivalents existent, la différence résidant principalement dans le nombre d’éléments chimiques qu’elles prennent en compte.

- Le modèle de Schaffler [141] :

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5Si + 0,5Nb$$

$$Ni_{eq} = Ni + 0,5Mn + 30C$$

(III-4)

- Le modèle de De Long [142] :

$$\begin{aligned} Cr_{eq} &= Cr + Mo + 1,5Si + 0,5Nb \\ Ni_{eq} &= Ni + 0,5Mn + 30C + 30N \end{aligned} \quad (\text{III-5})$$

- Le modèle de Hull [143] :

$$\begin{aligned} Cr_{eq} &= Cr + 1,21Mo + 0,48Si + 0,14Nb + 2,2Ti + 0,72W + 0,21Ta + 2,27V + 2,48Al \\ Ni_{eq} &= Ni + 0,11Mn - 0,0086Mn^2 + 24,5C + 18,4N + 0,44Cu + 0,41Co \end{aligned} \quad (\text{III-6})$$

- Le modèle de Hammar [144] :

$$\begin{aligned} Cr_{eq} &= Cr + 1,37Mo + 1,5Si + 2Nb + 3Ti \\ Ni_{eq} &= Ni + 0,31Mn + 22C + 14,2N + Cu \end{aligned} \quad (\text{III-7})$$

- Le modèle WRC [145] :

$$\begin{aligned} Cr_{eq} &= Cr + Mo + 0,7Nb \\ Ni_{eq} &= Ni + 35C + 20N + 0,25Cu \end{aligned} \quad (\text{III-8})$$

Les deux nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS sont placées dans le diagramme ternaire en utilisant les formules de chrome et nickel équivalents détaillées précédemment [éq.\(III-4\)](#) à [\(III-8\)](#). Pour calculer les chrome et nickel équivalents, les analyses chimiques élémentaires obtenues sur les nuances consolidées par extrusion à chaud sont utilisées ([Tableau II-3](#)). Ce diagramme ternaire correspondant est présenté à la [Figure III-28](#).

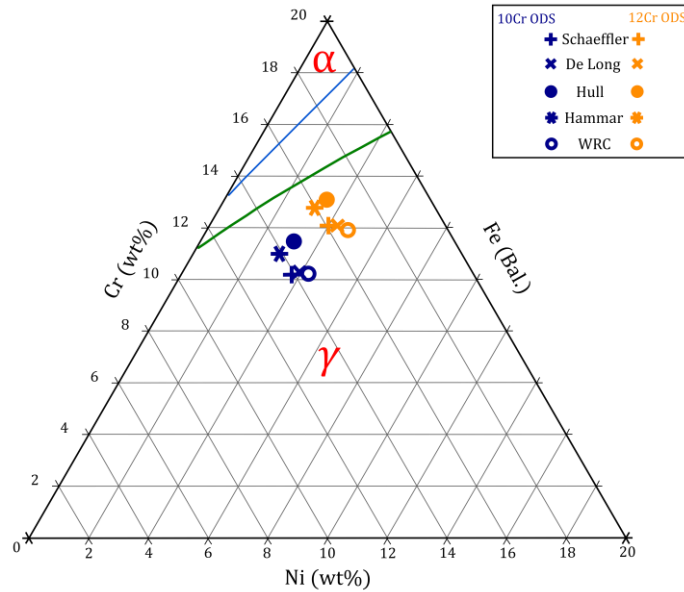


Figure III-28 : Diagramme ternaire $Fe - Cr - Ni$, à $1050^{\circ}C$, des nuances obtenues à partir des analyses élémentaires mesurées sur les matériaux 10Cr ODS et 12Cr ODS extrudés à chaud pour les modèles de Schaeffer, De Long, Hull, Hammar et WRC. Les courbes bleue et verte délimitent les domaines d'existence de la ferrite et de l'austénite.

Les compositions chimiques employées pour placer les deux nuances dans le diagramme ternaire (Figure III-28) peuvent être qualifiées de macroscopiques puisque le volume utilisé pour quantifier chacun des éléments est très important par rapport à l'échelle des ségrégations chimiques observées sur les cartographies de microsonde de Castaing (Figure III-24 et Figure III-25). A $1050^{\circ}C$, ces compositions chimiques, macroscopiques, placent les deux nuances dans le domaine austénitique pour chacun des modèles de chrome et nickel équivalents. Cette observation est conforme aux calculs d'équilibres thermodynamiques ThermoCalc qui ont permis de construire le diagramme Fe-Cr de la Figure III-1, lequel est calculé en prenant en compte tous les éléments chimiques quantifiés. Sur ce diagramme d'équilibre de phases, les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS sont totalement dans le domaine austénitique à $1050^{\circ}C$. La nuance 12Cr ODS est, néanmoins, en bordure du domaine biphasé.

En conséquence, la composition chimique macroscopique ne révèle pas un équilibre des phases de ferrite et d'austénite à $1050^{\circ}C$. Néanmoins, comme détaillé précédemment (§III.3.), la microstructure révèle une ségrégation de ferrite et d'austénite sous forme de domaines lesquels sont concordants avec les ségrégations chimiques.

A partir des cartographies de microsonde de Castaing (Figure III-29), la quantification massique de chacun des éléments est obtenue le long d'une ligne matérialisée sur la Figure III-29 pour les deux nuances.

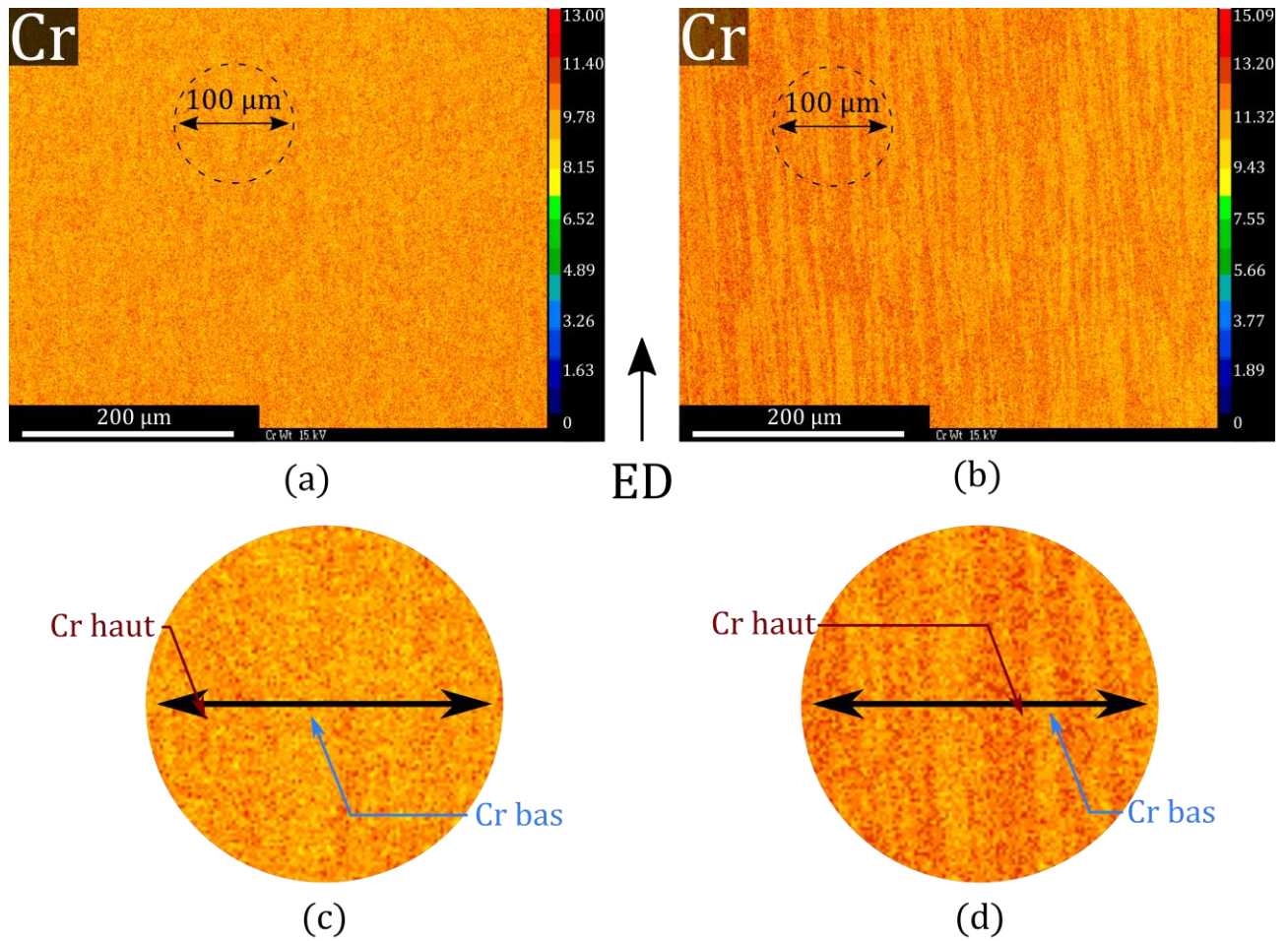


Figure III-29 : Cartographies de microsonde de Castaing du chrome pour les nuances (a) (c) 10Cr ODS et (b) (d) 12Cr ODS à l'issue d'une trempe. Les lignes de microsonde utilisée pour établir les profils de composition chimique de la Figure III-30 sont matérialisées sur les cartographies (a) et (b) sur lesquelles sont réalisés des zooms de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre (c) et (d).

La Figure III-30 précise les profils de composition chimique le long de ces lignes. Sur ces profils, sont précisés un domaine à haute teneur en chrome (**Cr haut**) et à faible teneur (**Cr bas**). Ces teneurs seront par la suite utilisées pour obtenir les équilibres de phases correspondants à ces compositions chimiques, lesquelles sont représentatives des ségrégations chimiques observées.

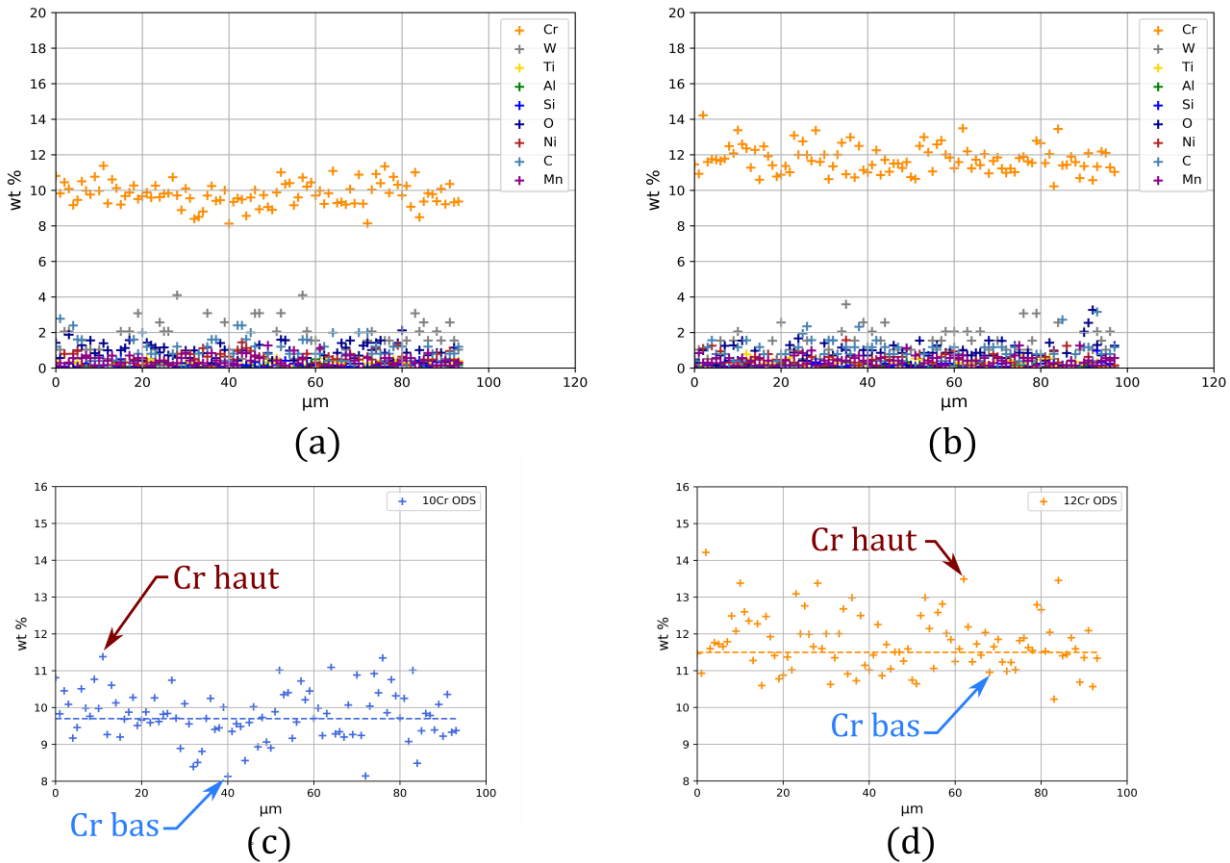


Figure III-30 : Profils de composition chimique des nuances (a) (c) 10Cr ODS trempée et (b) (d) 12Cr ODS trempée obtenus le long des lignes marquées sur les cartographies de microsonde de Castaing de la Figure III-29.

Ces profils chimiques confirment les observations faites sur les cartographies, à savoir une hétérogénéité dans la répartition du chrome d'environ $\pm 1\%m$ Cr par rapport à la valeur moyenne. Cette amplitude d'hétérogénéité est plus importante pour certains points de mesure sur la nuance 12Cr ODS. En utilisant les modèles de chrome et nickel équivalents (éq. (III-4) à (III-8)), chacune des compositions chimiques mesurées le long de cette ligne peut être placée dans le diagramme ternaire Fe-Cr-Ni. La Figure III-31 et la Figure III-32 résument l'équilibre des phases à 1050°C dans ce diagramme ternaire, respectivement, pour les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS.

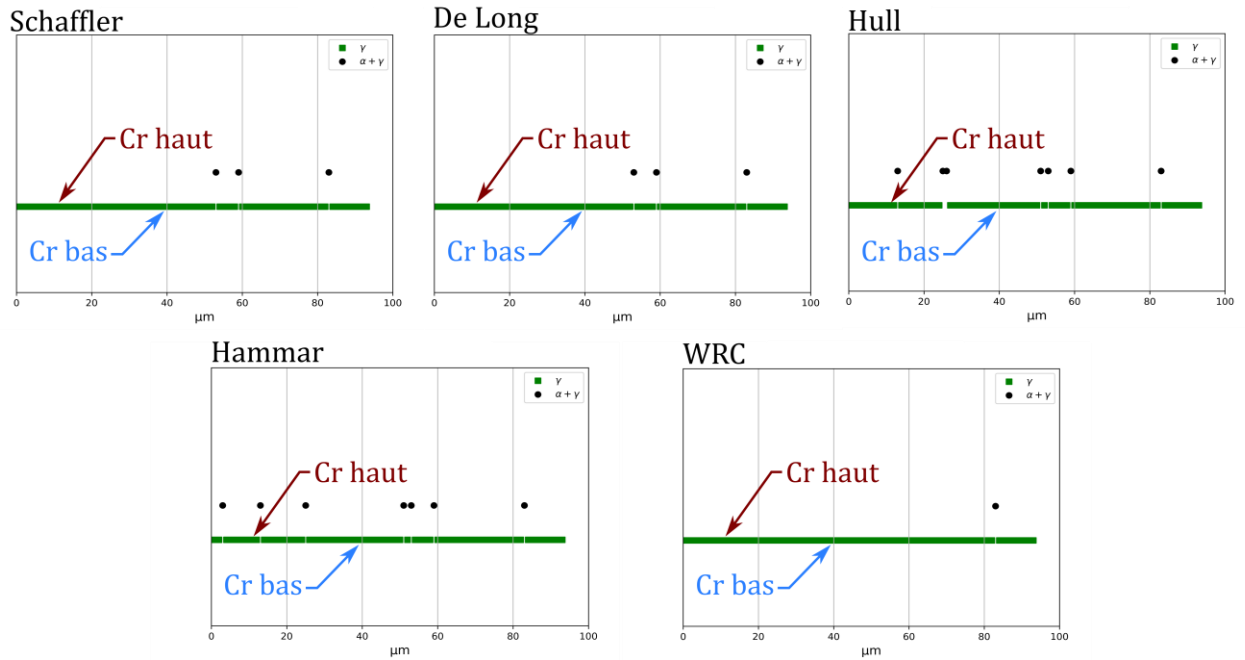


Figure III-31 : Positions dans le diagramme ternaire Fe-Cr-Ni à 1050°C de chacune des compositions chimiques équivalentes selon les mesures chimiques obtenues à partir des profils de microsonde de Castaing de la nuance 10Cr ODS trempée, les carrés verts correspondent au domaine austénitique, les ronds noirs au domaine biphasé ferrite et austénite et les triangles bleus au domaine ferritique.

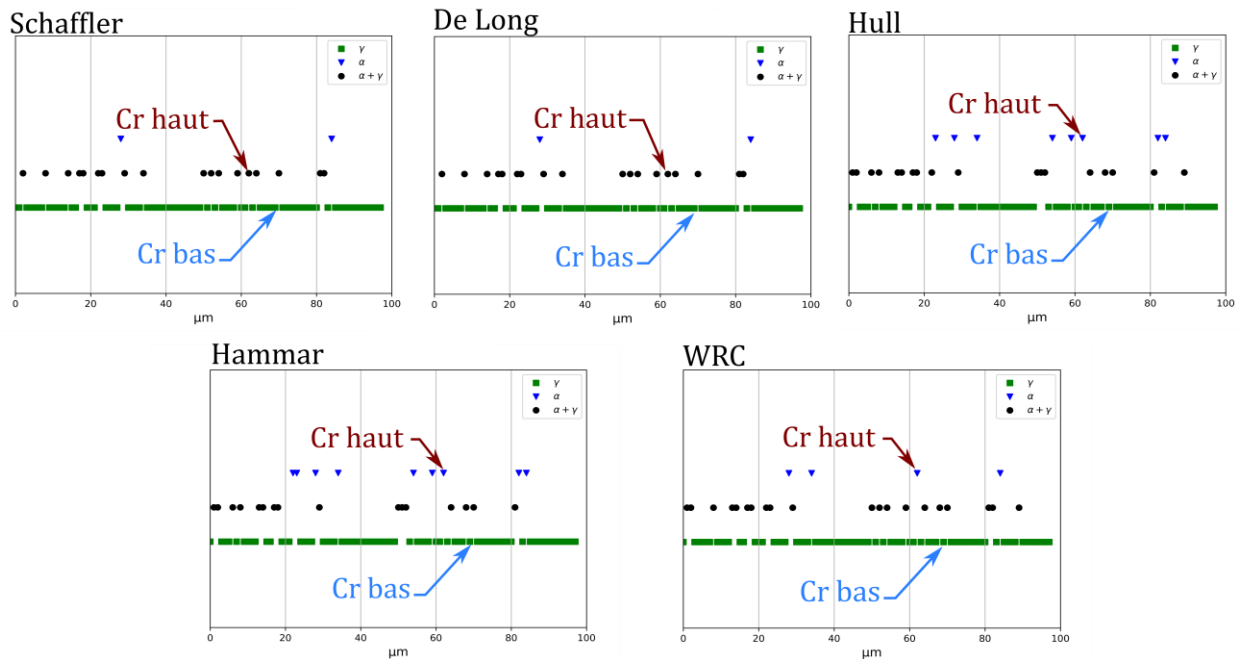


Figure III-32 : Positions dans le diagramme ternaire Fe-Cr-Ni à 1050°C de chacune des compositions chimiques équivalentes selon les mesures chimiques obtenues à partir des profils de microsonde de Castaing de la nuance 12Cr ODS trempée, les carrés verts correspondent au domaine austénitique, les ronds noirs au domaine biphasé ferrite et austénite et les triangles bleus au domaine ferritique.

Le long du profil de microsonde, aucune position pour laquelle la composition chimique en chrome et nickel équivalents montrant une coexistence de ferrite et d'austénite, n'est donc constatée pour la nuance 10Cr ODS. Quelques positions présentent une composition compatible avec l'existence d'un équilibre biphasé ferrite et austénite mais en aucun cas les zones à forte teneur en chrome ne

correspondent au domaine entièrement ferritique à 1050°C. Ces zones, dont la composition chimique fournit un équilibre de phases biphasé, ne sont pas considérées comme potentiellement ferritiques. En effet, la ségrégation chimique en chrome se fait sur une zone très petite (quelques micromètres de largeur comme l'illustre le profil de microsonde [Figure III-31](#)), elle pourra difficilement encore se séparer en deux autres zones de ferrite et d'austénite. Concernant la nuance 12Cr ODS, les observations sont sensiblement les mêmes à la différence près que les zones potentiellement biphasées sont plus nombreuses et quelques positions apparaissent comme ayant une composition locale compatible avec une phase entièrement ferritique à 1050°C. Néanmoins, le nombre très limité de positions le long du profil présentant cette caractéristique sont sans rapport avec la quantification de la fraction de ferrite établie précédemment qui était de l'ordre de de 50%. Cette conclusion reste valable si les zones apparaissant comme biphasées et non considérées comme ferritiques jusqu'ici sont précisément considérées comme 100% ferritiques. Pour les deux nuances, l'hypothèse selon laquelle les zones à forte teneur en chrome représentent des zones totalement ferritiques n'est pas vérifiée par cette analyse à partir des formules de chrome et nickel équivalents. Du fait de la quantité de chrome en moyenne supérieure, la nuance 12Cr ODS présente davantage de zones dont la composition chimique est compatible avec une phase totalement ferritique à 1050°C. Cette fraction de ferrite est très faible par rapport à l'intégralité de la ferrite quantifiée expérimentalement (Dilatométrie, DSC, EBSD). Parmi la fraction de ferrite non transformée quantifiée, un très faible inventaire pourrait être d'origine chimique selon ces calculs de chrome et nickel équivalents. Cet inventaire est quasi-inexistant pour la nuance 10Cr ODS.

Afin d'apporter une dernière information sur le rôle de la composition chimique locale sur la formation de la ferrite non transformée, les zones référencées comme à faible teneur en chrome et à forte teneur en chrome ont fait l'objet d'un calcul thermodynamique d'équilibre de phases via ThermoCalc. Ces équilibres de phases sont présentés sur la [Figure III-33](#). Les teneurs en chrome pour ces zones à faible et forte teneur en chrome sont visibles sur la [Figure III-29](#) et sont rappelées dans le [Tableau III-7](#).

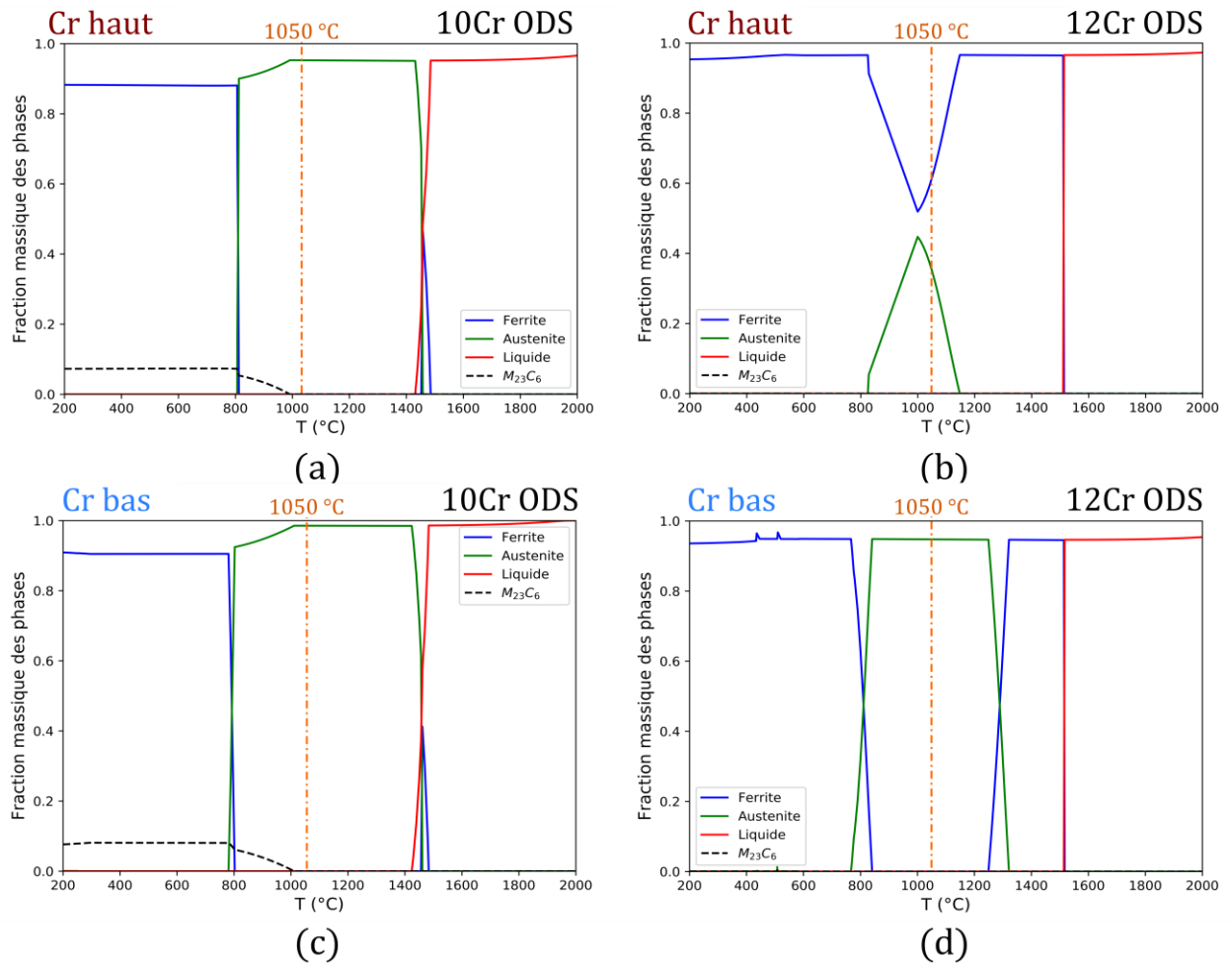


Figure III-33 : Equilibre de phases à 1050°C obtenus par calculs thermodynamiques ThermoCalc pour les compositions chimiques locales des zones à forte teneur et faible teneur en chrome des nuances trempées 10Cr ODS (a) (c) et 12Cr ODS (b) (d). Les zones à faible et forte teneurs en chrome sont identifiées sur les cartographies de microsonde de Castaing de la Figure III-29.

Les Figure III-33 (a) (b) (d) ne montrent pas une fraction totale cumulée égale à 1 car une phase de type spinelle est obtenue par ThermoCalc dans une fraction constante qui est très faible (< 0.05). Cette phase n'étant pas constatée expérimentalement elle n'a pas été illustrée ici.

	<i>Cr Haut</i> (%m)	<i>Cr Bas</i> (%m)
10Cr ODS	11,4	8,1
12Cr ODS	13,5	10,9

Tableau III-7 : Teneurs en chrome des zones identifiées à fort et faible chrome sur les profils de microsonde de Castaing (Figure III-29) pour les nuances 10Cr ODS et 12 Cr ODS à l'issue d'une trempe.

Pour la nuance 10Cr ODS, les calculs thermodynamiques montrent qu'en aucun cas la chimie ne permet de justifier l'existence d'une phase ferritique à haute température (Figure III-33 (a) et (c)). La conclusion n'est pas tout à fait la même pour la nuance 12Cr ODS puisque la zone à forte teneur

en chrome présente un domaine biphasé (Figure III-33 (b)). Ainsi, une part des zones enrichies en chrome visibles sur les cartographies de microsonde (Figure III-29 (b)) est susceptible d'être biphasée ($\alpha + \gamma$) à haute température. Il est à noter que les zones à faible teneur en chrome de la nuance 12Cr ODS sont entièrement austénitique à 1050°C. Ces observations sont en accord avec les positions dans le diagramme ternaire des nuances en prenant en compte la composition locale et les modèles de chrome et nickel équivalents (Figure III-31 et Figure III-32). En particulier, les modèles avaient identifié un état biphasé ferrite et austénite pour la zone à forte teneur en chrome de la nuance 12Cr ODS.

III.6. EQUILIBRE DE PHASES A HAUTE TEMPERATURE DES NUANCES NON RENFORCEES DE REFERENCE

Il est nécessaire de vérifier l'équilibre des phases à 1050°C au sein des nuances non renforcées. D'une part cela permet de vérifier expérimentalement les possibles domaines biphasés à 1050°C mis en évidence par les calculs d'équilibre de phases au sein de la nuance 12%*m Cr*. En effet, une teneur à 12%*m Cr* rapproche la nuance du domaine biphasé ferrite et austénitique à l'équilibre (d'après les calculs thermodynamique d'équilibre de phases Figure III-1). C'est pourquoi, il n'est pas à exclure que la nuance 12Cr soit, de par sa composition élémentaire, biphasée à haute température. D'autre part, cela permet de vérifier que les références enthalpiques considérées pour quantifier la fraction de ferrite non transformée par la DSC (§III.2.3.) soient effectivement 100% austénitique à 1050°C. Pour le vérifier, les nuances non renforcées 10 et 12 Cr sont analysées en DRX à haute température, les spectres sont présentés en Figure III-34.

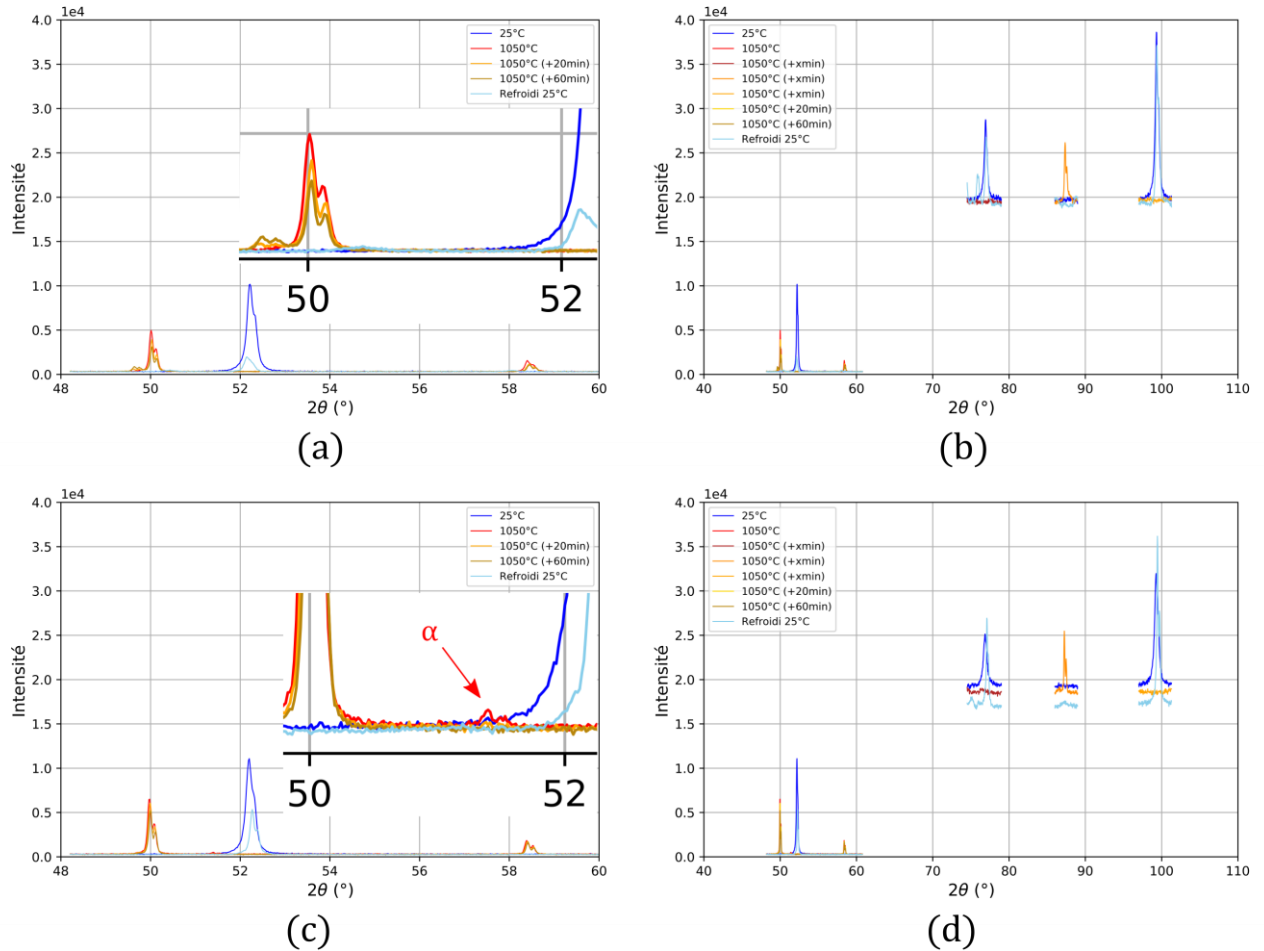


Figure III-34 : Spectres de DRX des nuances non renforcées 10Cr (a) (b) et 12Cr (c) (d) sur la plage d'angles [48°,60°] et zoom sur les pics d'austénite et ferrite à 1050°C et sur la plage d'angles [40°,110°].

La nuance 12Cr non renforcée (Figure III-34 (c) et (d)) présente un petit pic caractéristique de la ferrite à la position $\theta_2^{1050} = 51,40^\circ$. Ceci confirme l'existence de ferrite à l'équilibre thermodynamique à haute température dans cette nuance. Ce comportement, bien que non prédit par ThermoCalc, est cohérent avec la composition de cette nuance puisque voisine du domaine d'équilibre biphasé à haute température. En ce qui concerne la nuance non renforcée 10Cr (Figure III-34 (a) et (b)) aucun pic de ferrite n'est observé à 1050°C. Cette dernière nuance est effectivement entièrement austénitique à haute température.

Le Tableau III-8 présente les coefficients de dilatation thermiques des nuances non renforcées mesurés entre 1050°C et 1100°C avec un pas de 5°C.

	α ($\cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
9Cr	$20,8 \pm 0,2$
10Cr	$20,7 \pm 0,6$
11Cr	$20,3 \pm 0,3$
12Cr	$17,8 \pm 0,6$

Tableau III-8 : Coefficients de dilatation thermique des nuances non renforcée 9,10,11 et 12Cr calculés au-delà de la fin de la transformation austénitique entre 1000°C et 1100°C avec un pas de 5°C .

Pour les nuances non renforcées 9,10 et 11 Cr, le coefficient de dilatation thermique est très proche de la valeur de celui de l’austénite retenue au §III.2.2.1.. Ainsi, ces trois nuances non renforcées sont 100% austénitiques au-delà de la fin de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. L’analyse des spectres de diffraction des rayons X de la nuance 10Cr confirme cette analyse.

Pour la nuance non renforcée 12Cr, l’analyse DRX montrait la présence d’un pic de ferrite à 1050°C . Cette observation est parfaitement cohérente avec le coefficient de dilatation thermique. Ce dernier est en deçà de la valeur de l’austénite. La nuance 12Cr est donc dans le domaine biphasé ferrite-austénite. Cet équilibre de phases avéré n’est pas complètement en accord avec le diagramme de phases calculé par ThermoCalc à partir de la composition élémentaire (mesurée) de la nuance 12Cr (Figure III-35). La question de la pertinence des calculs d’équilibres par le logiciel ThermoCalc pour décrire les nuances élaborées par la métallurgie des poudres est de nouveau posée. Ces nuances ont un historique thermique et chimique très particulier (atomisation, stockage, consolidation) qui les distingue des nuances issues de la fusion.

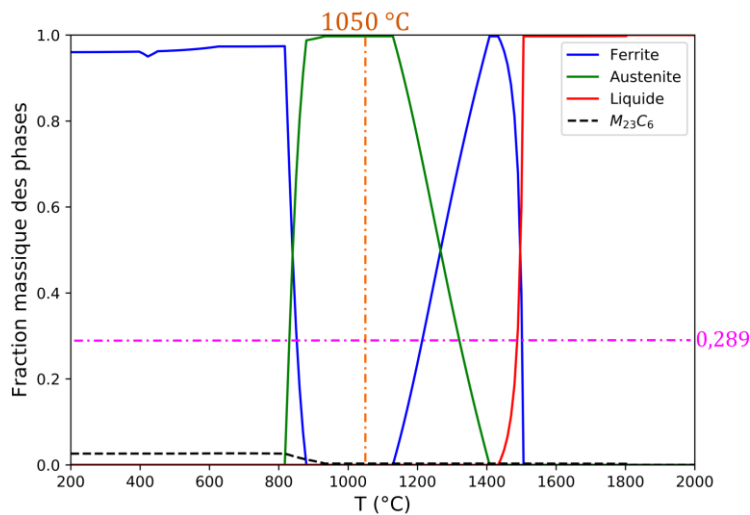


Figure III-35 : Equilibres de phases obtenus par calculs thermodynamiques ThermoCalc pour la composition chimique (hors aluminium, silicium, azote et yttrium) mesurée sur l’acier 12Cr ODS (Tableau II-3).

Malgré un pic de ferrite très peu intense, les données dilatométriques confirment la présence de ferrite, dite à l’équilibre thermodynamique à haute température dans la nuance 12Cr. La méthode de quantification de la ferrite à partir des coefficients de dilatation thermique, tenue au §III.2.2.2., est

appliquée au cas de la nuance 12Cr. Il fournit une fraction de ferrite d'équilibre thermodynamique au sein de la nuance 12Cr de 28,9%. Cet aspect est peut être à l'origine d'une fraction de ferrite à 1050°C plus importante dans la nuance 12Cr ODS.

Désormais les phases présentes à 1050°C sont bien connues au sein des nuances non renforcées. La référence enthalpique nécessaire à la quantification par DSC (équation (III-3) au §III.2.3.) peut être déterminée.

$$\begin{aligned}\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{non\ renforcée} &= (1 - f_{\alpha}) * \Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{référence} \\ \Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{renforcée} &= (1 - f_{\alpha_{NT}}) * \Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{référence}\end{aligned}\tag{III-9}$$

Avec :

- $\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{renforcée}$: l'enthalpie de changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ de la nuance renforcée ;
- $f_{\alpha_{NT}}$: la fraction de ferrite non transformée ;
- $\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{référence}$: l'enthalpie de changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ fournissant un changement de phases 100% austénitique ;
- $\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{non\ renforcée}$: l'enthalpie de changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ de la nuance non renforcée ;
- f_{α} : la fraction de ferrite à l'équilibre thermodynamique à haute température de la nuance non renforcée.

La quantification de DSC nécessite une référence enthalpique 100% austénitique. Compte tenu de la présence de ferrite à l'équilibre thermodynamique à haute température dans la nuance non renforcée 12Cr, est retenue $f_{\alpha}^{12Cr} = 28,9\%$. Pour les autres nuances non renforcées, dont la nuance 10Cr, la valeur considérée est $f_{\alpha} = 0\%$. Ces valeurs sont basées sur l'analyse de dilatométrie.

III.7. DISCUSSION

Le **Chapitre III.** a mis en évidence la présence de ferrite non transformée dans les deux nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS. La ferrite non transformée désigne ici l'existence au-delà du changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ ($T > A_{c_3}$) d'une ferrite non prévue par les calculs thermodynamiques.

L'observation en DRX a permis de justifier son existence tandis que les caractérisations du changement de phases en dilatométrie et en calorimétrie ont fourni une quantification. Les analyses EBSD ont, quant à elles, donné la répartition spatiale au sein de la microstructure.

Pour expliquer la présence de la ferrite non transformée, le **Chapitre III.** tente de préciser le rôle de la composition chimique. En effet, la perturbation des équilibres thermodynamiques locaux des phases peut être naturellement invoqué, notamment pour la nuance 12Cr ODS. Précisément, cette nuance est de par sa composition chimique en bordure du domaine biphasé. Bien que les calculs thermodynamiques relatifs à cette nuance la place en bordure du domaine mais dans le domaine 100% austénitique, la nuance non renforcée montre la présence de ferrite à l'équilibre

thermodynamique à haute température. Cette constatation pose la question de la pertinence des calculs ThermoCalc pour certaines nuances issues de la métallurgie des poudres. Néanmoins, si la nuance 12Cr ODS est le cas ambigu puisque la nuance non renforcée est dans le domaine biphasé, la situation est nettement plus claire pour la nuance comportant 10%*m Cr*. Cette nuance, est d'après le diagramme de phases éloignée du domaine biphasé à 1050°C. L'analyse de la nuance non renforcée 10Cr est en accord avec ces calculs puisque caractérisée comme totalement austénitisée à 1050°C.

Les compositions chimiques moyennes, qualifiées de macroscopiques, n'ont pas permis de placer les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS dans un domaine biphasé ferrite et austénite à 1050°C. Pour cela, plusieurs modèles de chrome et nickel équivalents ont été utilisés mais aussi les calculs d'équilibre de phases ThermoCalc. L'observation des microstructures a révélé deux microstructures élémentaires. L'étape suivante a donc été d'aller constater les ségrégations chimiques à l'échelle de ces microstructures élémentaires en microsonde de Castaing.

Pour la nuance 10Cr ODS, la composition élémentaire des différentes ségrégations ne permet pas de justifier de l'existence de la ferrite non transformée par les calculs à l'équilibre thermodynamiques. Pour la nuance 12Cr ODS, les zones à fort chrome semblent davantage favorables à la présence de la ferrite mais elles justifient une fraction de ferrite insuffisante par rapport à ce qui a été quantifié expérimentalement (dilatométrie, DSC, EBSD). Il a donc été conclu dans ce raisonnement que les compositions chimiques, même locales, ne permettraient pas d'expliquer la présence de ferrite non transformée.

Cette conclusion est à porter à la perspective des mesures de la composition chimique à l'échelles des deux microstructures élémentaires mais aussi des données utilisées dans les bases thermodynamiques. Par exemple, les échantillons de microsonde sont obtenus à partir d'un état trempé, mais cette vitesse de trempe est-elle suffisamment rapide pour figer les espèces chimiques comme elles le sont à 1050°C ? Auquel cas l'observation faite n'est peut-être pas exactement représentative de l'équilibre des phases à 1050°C. Pour répondre à cette question il faudrait précisément connaître les espèces diffusantes et leur vitesse de diffusion. Ce n'est pas une donnée expérimentale aisément accessible du fait du couplage avec les données microstructurales (taille de grains distorsion des mailles cristallines, précipitation, nano-précipitation, lacunes). De plus, les équilibres de phases sont obtenus à partir des équilibres de phases fournis par ThermoCalc dont les bases de données peuvent manquer de représentativité expérimentale. Il est cependant nécessaire de préciser que les calculs ThermoCalc ont été réalisés dans les tolérances de compositions élémentaires recommandées (représentatives des données expérimentales connues et intégrées à ThermoCalc).

Ainsi, il ne peut pas être exclu catégoriquement une origine dite d'équilibres thermodynamiques pour justifier de la présence de la ferrite non transformée, notamment dans la nuance 12Cr ODS. En cause notamment les compositions élémentaires mesurées peut-être ne sont-elles pas suffisamment résolues ou négligent-elles des éléments en solution à haute température qui seraient prépondérants pour l'équilibre de phases ? En ce qui concerne la nuance 10Cr ODS les incertitudes de mesures des compositions chimiques à l'échelle de la microsonde ainsi que les erreurs des calculs

thermodynamiques ne semblent pas suffisants pour faire prévaloir l'hypothèse d'une origine thermodynamique liée à des ségrégations chimiques, précisément parce que cette nuance possède une composition chimique qui l'éloigne significativement d'un éventuel domaine biphasé ferrite-austénite à haute température.

Si le [Chapitre III](#) a montré l'existence de la ferrite non transformée, le [Chapitre IV](#) posera quant à lui la question de sa stabilité.

CONCLUSION DU CHAPITRE III

L'objectif de ce chapitre était dans un premier temps de mettre en évidence l'existence de la ferrite non transformée au sein de deux nuances d'aciers ODS martensitiques. Dans un second temps, ses caractérisations du point de vue du changement de phases, de la microstructure, de la dureté et de la chimie ont été établies.

- Les deux nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS comportant respectivement 10 %*m* et 12 %*m* de chrome présentent à 1050°C une coexistence de ferrite et d'austénite. Cette coexistence n'est pas prévue par les simulations thermodynamiques si l'on considère les compositions chimiques macroscopiques. Le diagramme de phases (obtenu par ThermoCalc) correspondant à ces compositions prédit, à 1050°C, un état totalement austénitique.
- Pour les deux nuances étudiées, le signal dilatométrique montre une nette singularité lors du changement de phases entre le matériau renforcé et la nuance non renforcée (donc sans précipités). En effet, le changement de phases des nuances renforcées montre des effets moins marqués en dilatométrie que les nuances non renforcées. Les références non renforcées montrent des températures de changement de phases assez proches de celles obtenues à l'équilibre thermodynamique par ThermoCalc. La singularité au changement de phases observée sur les nuances renforcées est liée à un effet « ODS » qui implique notamment la présence d'une fraction significative de ferrite non transformée.
- Deux protocoles de dilatométrie et de calorimétrie sont proposés pour obtenir une quantification de la fraction volumique de la ferrite non transformée. Une dernière méthode, à partir des analyses EBSD, fournit une quantification surfacique de la fraction de ferrite non transformée. Ces trois protocoles indiquent les mêmes tendances. Les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS contiennent une fraction de ferrite non transformée, de l'ordre de 50%.
- La méthode EBSD, via une analyse de l'IQ, permet de discerner au sein des cartographies la ferrite non transformée de la martensite. Il est alors observé que les grains de ferrite non transformée possèdent une morphologie plutôt allongée et pour la plupart une orientation proche de la fibre $\langle 110 \rangle \parallel ED$.
- Les grains de ferrite non transformée sont plus durs que les grains de ferrite obtenus après un refroidissement lent de l'austénite et moins durs que la martensite obtenue après un refroidissement rapide de l'austénite. La valeur de la dureté de la ferrite non transformée est sensiblement la même quelle que soit la vitesse de refroidissement.
- La composition chimique macroscopique de ces nuances, c'est-à-dire celle mesurée sur le massif au sein d'un volume représentatif de l'intégralité du matériau, place les deux nuances à 1050°C dans l'état totalement austénitique, ce qui ne permet donc pas de justifier l'éventuelle existence de ferrite non transformée. Concernant la composition chimique locale, elle présente des hétérogénéités dont la répartition spatiale est concordante avec la répartition spatiale de la ferrite non transformée. Pour la nuance 10Cr ODS, les calculs thermodynamiques et ceux de chrome et de nickel équivalents ne permettent pas de justifier,

à l'échelle de ces ségrégations chimiques, la présence d'une phase ferritique à 1050°C . En revanche quelques zones à forte teneur en chrome sont observées sur la nuance 12Cr ODS et sont susceptibles, d'après les calculs d'équilibre de phases thermodynamique, d'expliquer la présence d'une phase ferritique à 1050°C . Toutefois, la fraction surfacique des zones conduisant à un état totalement ferritique à 1050°C est beaucoup plus faible que la fraction de ferrite non transformée obtenue par les différents protocoles expérimentaux. Si l'intégralité des zones dont l'équilibre thermodynamique fournit un équilibre biphasé étaient considérées comme ferritique, elles ne suffiraient pas pour atteindre des fractions de ferrite proches de celles obtenues expérimentalement. L'intégralité de la ferrite non transformée ne peut pas s'expliquer par la composition chimique pour la nuance 12Cr ODS.

Chapitre IV.

Stabilité de la ferrite non transformée

« Quand j’entends une théorie séduisante,
je procède dorénavant à ce que j’appelle
pour moi la réduction X-ienn¹ : quelles
sont toutes les objections de bon sens que
l’on peut opposer à cette théorie avant de
céder à ses charmes. »

François George, *Un trop bref dialogue*, 1985.

Contenu du chapitre

IV.1. Effet du temps de maintien à 1050°C.....	147
IV.2. Effet de la température.....	149
IV.3. Effet du Prodédé de consolidation	154
IV.3.1. Consolidation par extrusion à 1050°C et 1100°C	154
IV.3.2. Consolidation par Compaction Isostatique à Chaud.....	157
IV.4. Stabilité de la nano-precipitation et stabilité de la ferrite non transformée	162
IV.5. Discussion.....	165
Conclusion du Chapitre IV	167

¹ « aronienne » dans la version de François George.

Chapitre IV. Stabilité de la ferrite non transformée

Le [Chapitre III](#). a détaillé la présence de ferrite non transformée au sein des nuances d'aciers ODS 10%*m* et 12%*m Cr*. Le présent chapitre traite plus spécifiquement de la stabilité de la ferrite non transformée dans les nuances ODS comportant de 9%*m* à 12%*m Cr*. Cette étude de la stabilité est appréhendée suivant plusieurs points de vue. Tout d'abord, la stabilité sous vieillissement isotherme à 1050°C sera étudiée. Par la suite, les effets des températures de consolidation et des traitements à plus haute température seront détaillés. Cette dernière approche permettra de préciser l'impact des paramètres de consolidation de la poudre ODS sur l'existence de ferrite non transformée au sein des matériaux massifs. Pour terminer, la corrélation entre la microstructure et la fraction de ferrite non transformée sera mise en évidence.

Ce chapitre fait référence aux protocoles d'observation et de quantification de la fraction de ferrite non transformée détaillés au [Chapitre III](#).

IV.1. EFFET DU TEMPS DE MAINTIEN A 1050°C

La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la ferrite non transformée au sein des nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS. Cette même expérience s'est prolongée par une acquisition des pics de diffraction après vingt minutes de maintien à 1050°C. Ces pics sont en orange sur la [Figure III-2](#). Les pics de ferrite et d'austénite ne sont que très peu altérés lors de la deuxième acquisition après vingt minutes. Cette observation indique une apparente stabilité au cours du temps de la ferrite non transformée à 1050°C. Pour aller plus loin, une acquisition supplémentaire, après une heure de maintien, a été réalisée. Les résultats de ce vieillissement sont présentés sur la [Figure IV-1](#) pour les nuances 9Cr ODS et 11Cr ODS. Les échantillons analysés proviennent d'un traitement à 1050°C pendant une heure et d'un refroidissement lent produisant de la ferrite ([annexe VII.4](#)). Lors de ce vieillissement *in situ* dans la chambre de DRX, la ferrite non transformée ne disparaît pas. Seule une atténuation de l'intensité du pic de ferrite à la position $\theta_2^{1050} = 51,40^\circ$ est constatée. Cette diminution d'intensité est identique pour le pic de ferrite et pour le pic d'austénite à la position $\theta_1^{1050} = 50,19^\circ$. Cette diminution conjointe de l'amplitude des pics de la ferrite et de l'austénite ne traduit pas l'extinction d'une phase au profit d'une autre. Il semblerait plutôt que la surface de l'échantillon diffracte moins bien les rayons X. Cet aspect est le plus probable car il est confirmé par un état de surface oxydé à l'issue de l'expérience.

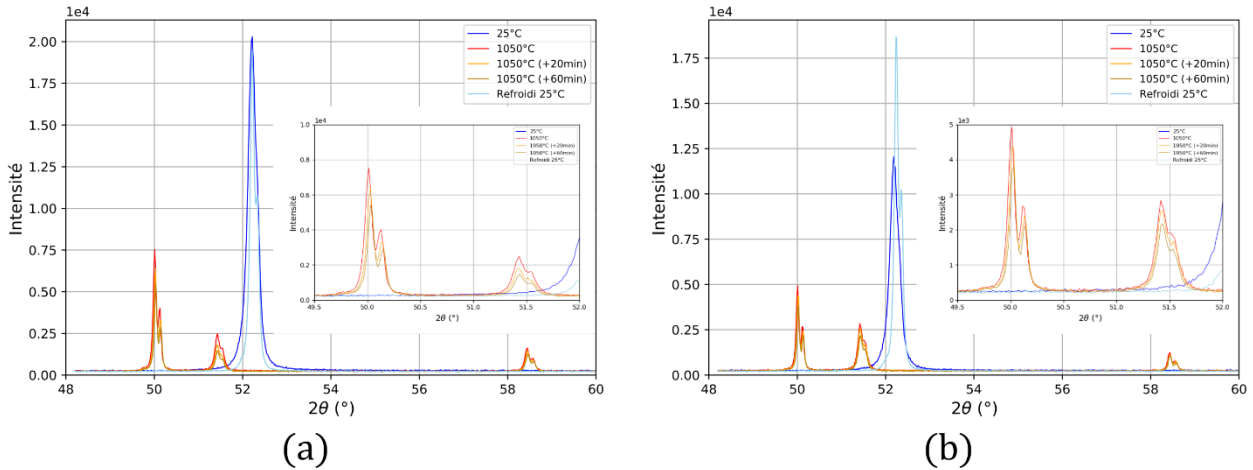


Figure IV-1 : Spectres de DRX des nuances renforcées 9Cr ODS (a) et 11Cr ODS (b) sur la plage d’angles [48°, 60°] et zoom sur les pics d’austénite et de ferrite à 1050°C après plusieurs temps de maintien à cette température.

Le vieillissement thermique *in situ* dans le diffractomètre ne permet donc pas de réaliser des vieillissements très longs à 1050°C en raison de l’oxydation.

Pour étudier des durées plus longues, des échantillons massifs sont au préalable vieillis dans un four sous vide à 1050°C pendant dix heures. Le traitement est suivi d’un refroidissement lent pour assurer un état final ferritique (annexe VII.4). Cet état métallurgique, dont le refroidissement est identique à l’état métallurgique de référence (refroidi lentement depuis 1050°C après un maintien d’une heure) est réalisé sur les nuances 10Cr ODS et 12 Cr ODS conduisant aux états nommés 10BRTTS et 12BRTTS respectivement. Le choix du vieillissement de ces nuances est effectué pour compléter les caractérisations du Chapitre III.. Ces états sont ensuite analysés en DRX dont les résultats sont illustrés par la Figure IV-2.

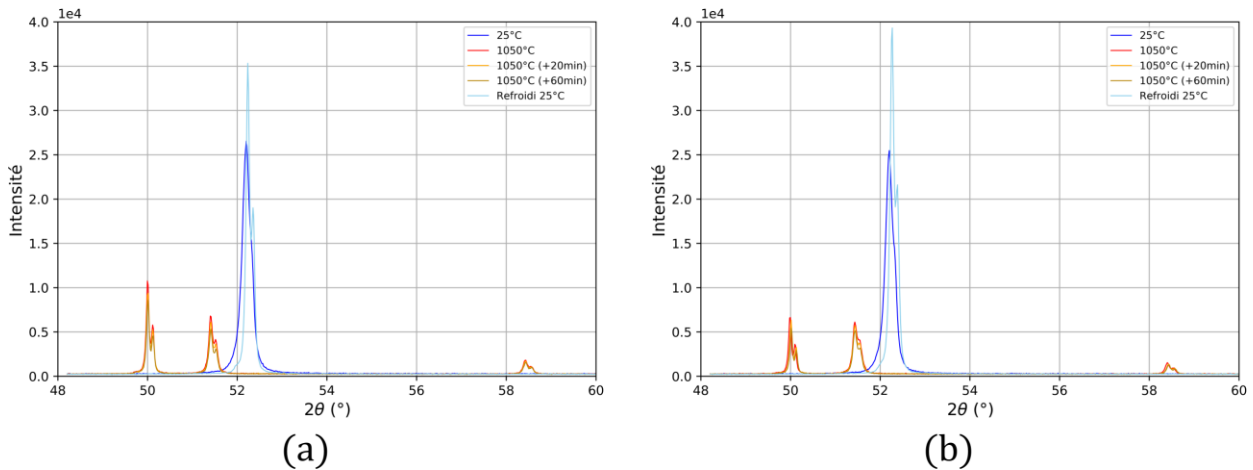


Figure IV-2 : Spectres de DRX des états vieillis dix heures à 1050°C (10BRTTS et 12BRTTS) des nuances renforcées 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) sur la plage d’angles [48°, 60°].

Les états vieillis *ex situ* présentent, malgré un temps de maintien important à 1050°C, un pic de ferrite non transformée y compris après un palier d’une heure dans le diffractomètre. Par conséquent, la ferrite non transformée subsiste en dépit des dix heures de traitement à 1050°C et de l’heure

d'analyse en DRX. Néanmoins, l'analyse seule de l'existence de la ferrite non transformée après vieillissement n'est pas suffisante, il est nécessaire de la compléter par la quantification de la fraction des phases en présence. Cette quantification de la fraction de ferrite non transformée avec différentes méthodes d'analyse est présentée dans le [Tableau IV-1](#).

		$f_{(\alpha_{NT})}(\%)$		
		Dilatométrie	DSC	EBSD
10Cr ODS	Référence	$43,6 \pm 1,1$	52,7	41,3
	Vieilli	$41,0 \pm 2,0$	39,4	21,4
12Cr ODS	Référence	$50,7 \pm 3,5$	55,3	42,8
	vieilli	$42,9 \pm 2,0$	42,2	45,4

Tableau IV-1 : Quantification de la ferrite non transformée des états de référence et vieillis à 1050°C pendant 10h des nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS avec la dilatométrie, la calorimétrie et l'EBS.

La tendance est la même pour les trois méthodes de quantification de la ferrite non transformée, à savoir une diminution de la fraction de ferrite non transformée dans l'état vieilli pendant dix heures. Néanmoins, la diminution de la fraction de ferrite non transformée est variable d'une technique d'analyse à l'autre. La méthode dilatométrique, considérée comme la plus fiable car issue de plusieurs essais, montre une faible diminution de la fraction (de 2 à 8%) de ferrite non transformée. Concernant la quantification par DSC, la diminution est plus importante ($\approx 10\%$) mais reste mesurée. Comme cela a déjà été évoqué au [Chapitre III](#), la méthode EBSD est plus sujette à discussion puisqu'il n'est pas toujours aisé d'obtenir un échantillonnage parfaitement représentatif de la microstructure et donc la quantification peut ne pas être parfaitement représentative, ce qui semble être le cas pour les deux nuances vieilles, une légère augmentation pour la nuance 12Cr ODS et une diminution importante pour la nuance 10Cr ODS.

Ces observations indiquent une diminution modérée de la fraction de ferrite non transformée après vieillissement isotherme à 1050°C, y compris après onze heures de palier. Aucun des échantillons observés ne présente d'effacement de la ferrite à haute température. Ceci traduit une grande stabilité de la ferrite non transformée lors du vieillissement thermique à 1050°C.

IV.2. EFFET DE LA TEMPERATURE

Si l'effet du temps de maintien à 1050°C semble limité sur la fraction de ferrite non transformée, il est légitime de se poser la question de l'effet de la température du palier. Yamamoto [33] a montré que de la fraction de ferrite non transformée était quasiment la même après un chauffage jusqu'à 1200°C à la vitesse de 0,33°C/s. Pour aller plus loin dans cette analyse, un traitement thermique extrême de 1350 °C a été réalisé en DSC. Ce traitement spécifique présente trois cycles de chauffage

décrits sur la [Figure IV-3](#). Ce choix offre la possibilité d'estimer la fraction de ferrite non transformée, avant et après le traitement, via la mesure de l'enthalpie de changement de phases.

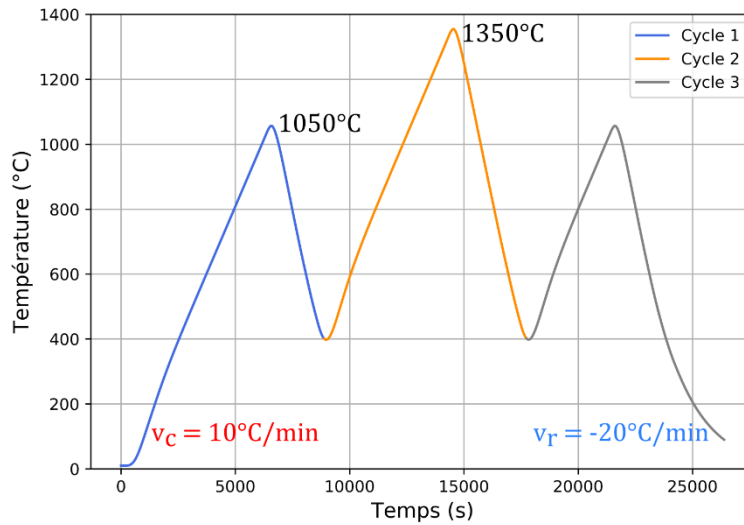


Figure IV-3 : Procédure de chauffage du triple cycle de DSC 1050 – 1350 – 1050°C utilisé pour étudier la stabilité en température de la ferrite non transformée.

Le premier cycle de chauffage jusqu'à 1050°C constitue le cycle de référence. Il permet de mesurer l'enthalpie et les températures de changement de phases pour l'état de référence ainsi que la fraction de ferrite non transformée associée. Il faut préciser que compte tenu de la stabilité de la fraction de ferrite non transformée à cette température, ce premier cycle n'a pas (ou très peu) d'effet (§IV.1). Le deuxième cycle à 1350°C fournit donc, pour ce qui est du changement de phases au chauffage, la même information (en terme d'enthalpie et de température de changement de phases) que le premier cycle. Le troisième et dernier cycle est identique au premier et permet d'accéder à la fraction de ferrite non transformée après le traitement à 1350°C. L'enthalpie de changement de phases de ce troisième cycle sera comparée à celle du premier cycle, la réponse thermodynamique au troisième cycle étant la conséquence du traitement thermique réalisé à 1350°C au deuxième cycle. Les réponses calorimétriques des nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS sont présentées sur la [Figure IV-4](#). Les températures caractéristiques des changements de phases sont présentées dans le [Tableau IV-2](#) à la page 154.

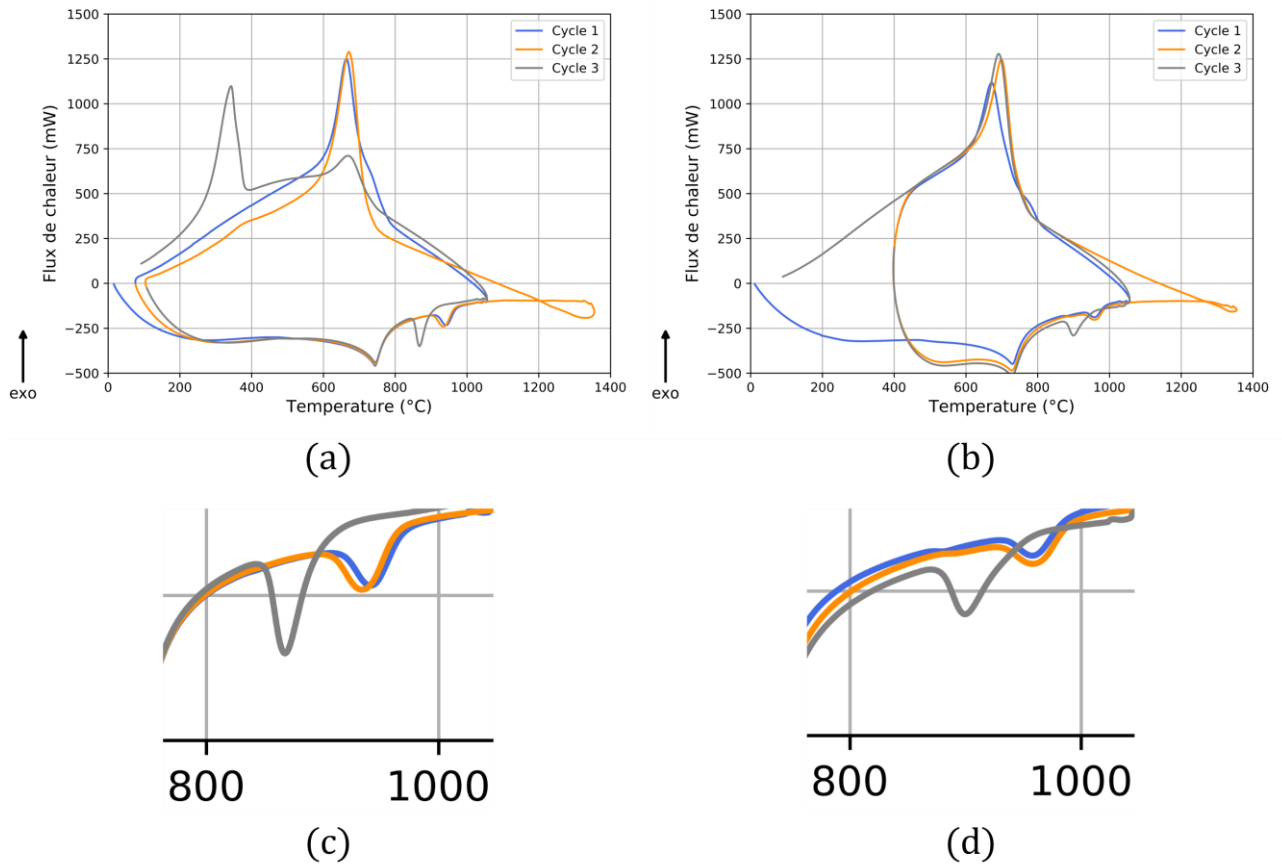


Figure IV-4 : Triple cycle de DSC suivant la procédure de chauffage de la Figure IV-3 des nuances renforcées 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) et zoom sur les changements de phases respectifs au chauffage (c) et (d).

Le traitement thermique à 1350°C affecte significativement le changement de phases. La position du pic gris (Figure IV-4 (a) et (b)) du troisième cycle à l'issue de la montée à 1350°C montre un décalage du changement de phases vers les plus basses températures et un accroissement de l'enthalpie de changement de phases (Tableau IV-2).

Outre ces modifications des caractéristiques du changement de phases, le traitement à 1350°C modifie la vitesse critique de trempe. En effet, la nuance 10Cr ODS forme de la martensite lors du refroidissement du troisième cycle (pic à 300°C sur le troisième cycle de la Figure IV-4 (a)) qui s'effectue à la vitesse de $20^{\circ}\text{C}/\text{min} = 0,33^{\circ}\text{C}/\text{s}$. Or, d'après les diagrammes TRC (annexe VII.3.), une telle vitesse ne devrait pas permettre la formation de martensite au sein de cette nuance renforcée, au contraire de la nuance 10Cr non renforcée. Le traitement thermique à 1350°C modifie donc non seulement le changement de phases au chauffage, mais aussi au refroidissement. Cette modification (Figure IV-4 (a) et (c)) au refroidissement n'est visible qu'à l'issue du chauffage suivant (cycle 3) et non directement après le chauffage à 1350°C (cycle 2), ce comportement reste inexplicable.

Le traitement à 1350°C modifie grandement la fraction de ferrite non transformée puisque le signal DSC témoigne de fortes variations de l'enthalpie de changement de phases, cette dernière doublant après le troisième cycle (Tableau IV-2). Le traitement thermique étant sévère, il est difficile d'exclure, a priori, une évolution de la composition élémentaire par un effet de décarburation ou de

chromisation. Cependant, les dimensions et le caractère massif des échantillons, associés à la conservation de leur masse (La variation de masse est inférieure à $0,1 \text{ mg}$ pour un échantillon dont la masse est de l'ordre de 4 g) après l'expérience, réduisent significativement les risques de variation de la composition élémentaire.

En comparant ces enthalpies à celles des nuances non renforcées, la fraction de ferrite non transformée peut être estimée (dernière colonne du [Tableau IV-2](#)). Elle diminue de moitié pour les deux nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS.

La [Figure IV-5 \(a\)](#) présente l'évolution des pics endothermiques du changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ de la nuance 10Cr ODS lors du traitement à trois cycles de la [Figure IV-3](#) au sein de la DSC. Sur cette même [Figure IV-5 \(a\)](#), le changement de phases de la nuance non renforcée 10Cr est également représenté. Les vitesses de chauffe sont identiques ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) pour chacune des courbes. Du point de vue du changement de phases, le traitement thermique à 1350°C de la nuance renforcée se rapproche de celui de la nuance non renforcée. L'enthalpie de changement de phases et les températures des points Ac_1 et Ac_3 se rapprochent (sans les atteindre) des valeurs enregistrées pour la nuance non renforcée.

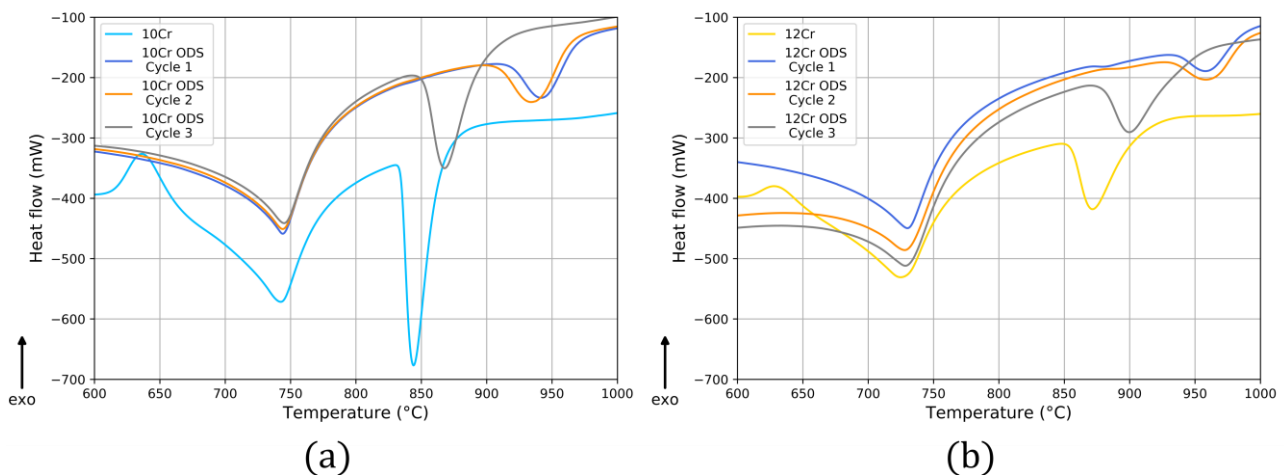


Figure IV-5 : Comparaison des trois cycles de DSC associés à la procédure de chauffage de la [Figure IV-3](#), lors de la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ pour les nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b). Observation de cette même transition pour la nuance non renforcée 10Cr (a) et 12Cr (b).

Ces évolutions du changement de phases et le rapprochement des caractéristiques de la nuance renforcée avec la nuance non renforcée sont donc cohérents avec une réduction de la fraction de ferrite non transformée pour cette nuance 10Cr ODS, dans les conditions expérimentales décrites. Le même raisonnement peut être tenu pour la nuance 12Cr ODS comme le montre la [Figure IV-5 \(b\)](#). Se pose alors la question de l'existence de la ferrite non transformée à l'issue de ce traitement à très haute température puisque l'enthalpie associée au changement de phases a doublé. L'analyse de la diffraction des rayons X sur l'échantillon comportant $10\%m \text{ Cr}$ issu de ce traitement DSC à trois cycles est présentée sur la [Figure IV-6](#).

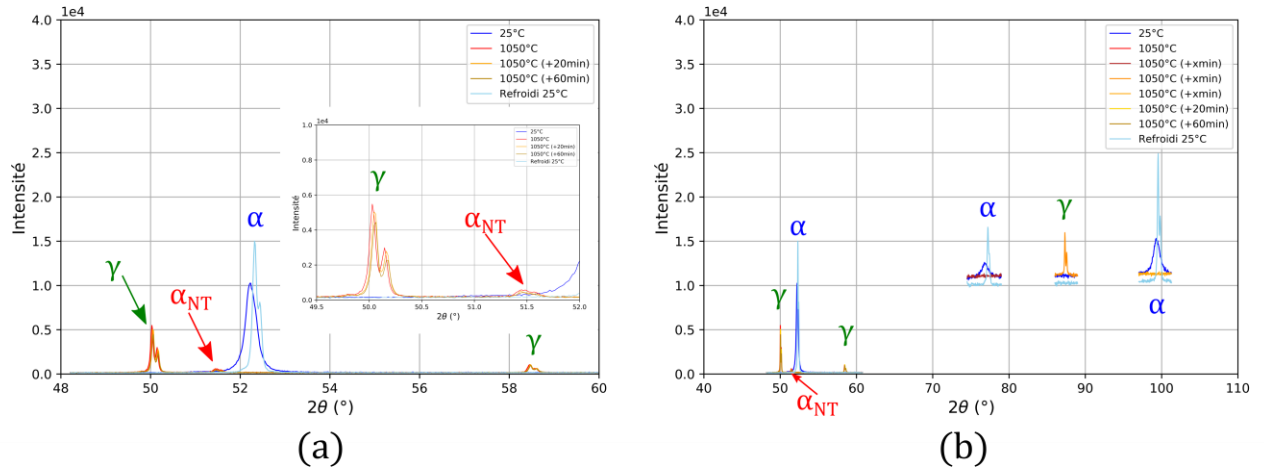


Figure IV-6 : Spectres de DRX des nuances renforcées 10Cr ODS à l'issue du traitement thermique de triple cycle de la Figure IV-3 sur la plage d'angles $[48^{\circ}, 60^{\circ}]$ et zoom sur les pics d'austénite et de ferrite à 1050°C (a) et sur la plage d'angles $[40^{\circ}, 110^{\circ}]$ (b).

L'analyse des pics caractéristiques de la ferrite semble cohérente avec une diminution de la fraction de ferrite non transformée. En effet, il ne reste qu'un très faible pic de ferrite non transformée à la position $\theta_2^{1050} = 51,40^{\circ}$ (Figure IV-6 (a)). Les autres pics caractéristiques de la ferrite ne révèlent plus l'existence de ferrite non transformée (Figure IV-6 (b)).

Le même traitement thermique à 1350°C au sein de la DSC pour la nuance 12Cr ODS (Figure IV-7) fournit des résultats en DRX très distincts de ceux obtenus pour la nuance 10Cr ODS. Le pic de ferrite non transformée, à la position $\theta_2^{1050} = 51,40^{\circ}$, est beaucoup plus marqué.

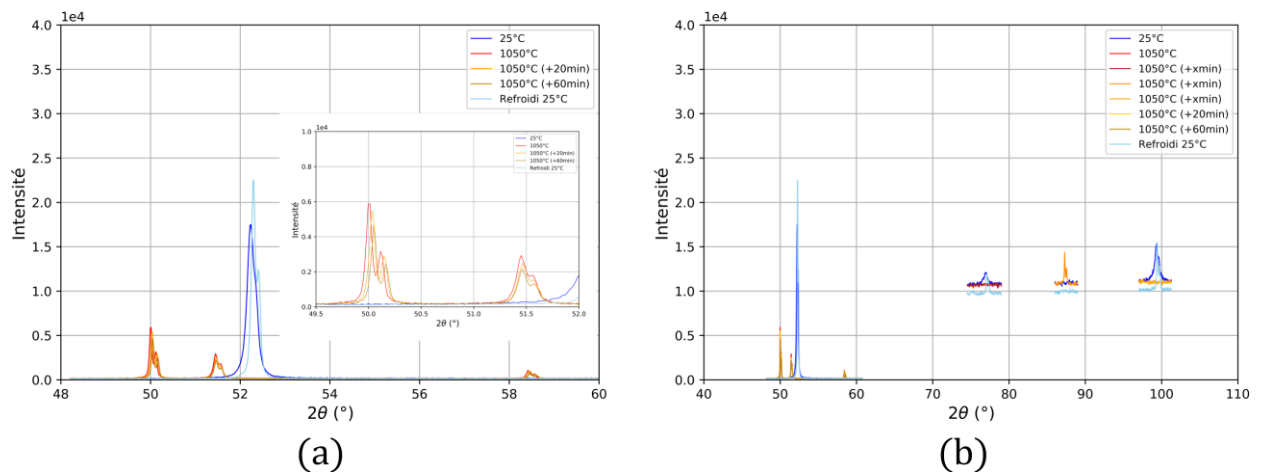


Figure IV-7 : Spectres de DRX de la nuance renforcée 12Cr ODS à l'issue du traitement thermique de triple cycle de la Figure IV-3 sur la plage d'angles $[48^{\circ}, 60^{\circ}]$ et zoom sur les pics d'austénite et ferrite à 1050°C (a) et sur la plage d'angles $[40^{\circ}, 110^{\circ}]$ (b).

L'ensemble des caractéristiques des changements de phases au cours des trois cycles de DSC sont regroupées dans le Tableau IV-2. Ce tableau s'accompagne de la quantification de la fraction de ferrite non transformée par la méthode de DSC (§III.2.3.).

		A_{c1} (°C)	A_{c3} (°C)	<i>Etendue</i> $A_{c3} - A_{c1}$ (°C)	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}$ (J/g)	$f_{\alpha_{NT}}(\%) = 1 - \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{renforcée}}{\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{référence}}$
10Cr		834,4	863,3	28,9	10,696	—
10Cr ODS	Réf. cycle 1	916,4	968,5	52,1	4,469	58,2
	1050°C cycle 2	929,81	987,9	58,09	3,318	49,4
	1350°C cycle 3	851,9	894,2	42,3	8,021	25,0
12Cr		855,3	903,8	48,5	6,146	—
12Cr ODS	Réf. cycle 1	932,8	986,3	53,5	2,913	66,3
	1050°C cycle 2	929,81	987,9	58,09	3,318	61,6
	1350°C cycle 3	879,2	938	58,8	6,133	29,1

Tableau IV-2 : Températures et enthalpies de changement de phases des nuances renforcées 10Cr ODS et 12Cr ODS obtenues par DSC lors d'un chauffage à 10°C/min à l'état de référence (cycle1), après avoir atteint 1050°C (cycle2) et après avoir atteint 1350°C (cycle 3). Les caractéristiques du changement de phases, mesurées en DSC pour un chauffage à 10°C/min, des nuances non renforcées (10Cr et 12Cr) sont fournies.

L'analyse enthalpique par DSC indique des évolutions de la fraction de ferrite non transformée très proches pour les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS. La moitié de la fraction de ferrite non transformée disparaît après le triple cycle (Tableau IV-2).

En résumé, les résultats obtenus confirment que le traitement thermique à 1350°C réduit la fraction de ferrite non transformée. Pour la nuance 12Cr ODS, la fraction de ferrite non transformée après le troisième cycle de DSC est similaire à la fraction de ferrite à l'équilibre thermodynamique (≈ 30%) estimée pour la nuance non renforcée 12Cr (§III.6.).

IV.3. EFFET DU PRODEDE DE CONSOLIDATION

Si les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS ont été consolidées par extrusion à 1050°C, les nuances 9Cr ODS et 11Cr ODS l'ont été à 1100°C. L'impact de la température de consolidation sur l'existence de la ferrite non transformée a donc été étudié.

De plus, comme les nuances 9Cr ODS et 12Cr ODS ont aussi été consolidées par CIC à 1100°C pendant une heure sous la pression de 1500 bar, l'effet du mode de consolidation a également été étudié (voir Figure II-19 pour la dénomination des échantillons consolidés). Pour la nuance 12Cr ODS l'effet de consolidation est couplé à une température de consolidation elle aussi différente.

IV.3.1. Consolidation par extrusion à 1050°C et 1100°C

La Figure IV-8 compare la diffraction des rayons X des nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS consolidées à 1050°C et 9Cr ODS et 11Cr ODS à 1100°C. La plage d'angles scannée est étendue car elle permet d'observer différents pics de diffraction selon les orientations des plans diffractants. Ce grand nombre

de pics observés permet de voir si la variation d'intensité d'un pic se fait au détriment ou au profit d'un autre.

Les nuances extrudées à 1050°C , 10BRBF et 12BRBF caractérisées en DRX à chaud présentent la coexistence de pics de ferrite et d'austénite confirmant la présence de ferrite non transformée (Figure III-2). Les deux nuances extrudées à 1100°C (9Cr ODS et 11Cr ODS) comportent aussi de la ferrite non transformée. Néanmoins les pics associés à la diffraction de la ferrite non transformée pour ces deux dernières nuances (Figure IV-8 (a) et (b)) aux positions $\theta_2^{1050} = 51,40^{\circ}$, $\theta_4^{1050} = 75,66^{\circ}$ et $\theta_6^{1050} = 97,42^{\circ}$ sont moins intenses que pour les états extrudés à 1050°C . Au contraire, les pics associés à l'austénite sont plus intenses pour les nuances extrudées à 1100°C que celles à 1050°C . Le pic d'austénite de la nuance 9BRBF à la position $\theta_1^{1050} = 50,19^{\circ}$ est plus intense que celui de la nuance 10BRBF. Concernant la nuance 11BRBF, c'est le pic d'austénite de la position $\theta_5^{1050} = 87,32^{\circ}$ qui s'est intensifié par rapport aux nuances 10 et 12Cr ODS consolidées à 1050°C .

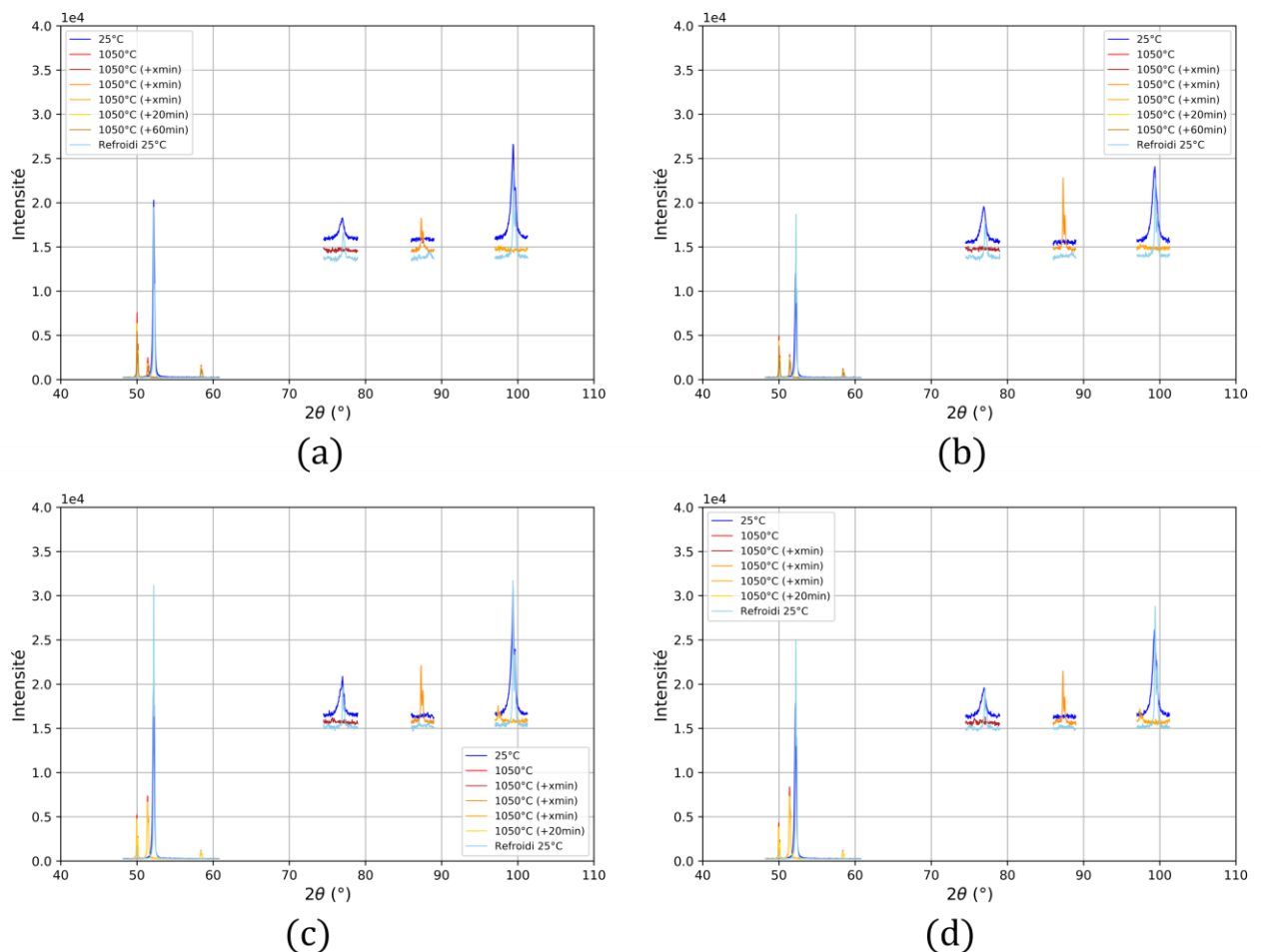


Figure IV-8 : Spectres de DRX des nuances renforcées obtenues par extrusion 9Cr ODS (a), 11Cr ODS (b), 10Cr ODS (c) et 12Cr ODS (d) sur la plage d'angles $[40^{\circ}, 110^{\circ}]$ à la température ambiante, à 1050°C et à l'issue du refroidissement.

Les fractions de ferrite non transformée estimées par dilatométrie, DSC et EBSD sont regroupés dans le Tableau IV-3.

	Température d'extrusion (°C)	$f_{\alpha_{NT}}$ (%)		
		Dilatométrie	DSC	EBSD
9Cr ODS	1100	20,7 ± 1,1	37,4	24,3
10Cr ODS	1050	43,6 ± 1,1	52,7	41,3
11Cr ODS	1100	12,4 ± 1,8	31,0	9,5
12Cr ODS	1050	50,7 ± 3,5	55,3	42,8

Tableau IV-3 : Fraction de ferrite non transformée dans les nuances 9-10-11-12Cr ODS selon leur température d'extrusion estimée par les trois protocoles détaillés au Chapitre III..

Les fractions de ferrite non transformée des deux nuances 9Cr ODS et 11Cr ODS consolidées à 1100°C sont les plus faibles. L'évolution de la fraction de ferrite non transformée ne suit pas l'évolution de la teneur en chrome. Par exemple, la nuance 11Cr ODS possède le moins de ferrite non transformée. La tendance qui se dégage est que la température de consolidation plus élevée ne favorise pas une fraction de ferrite non transformée.

La Figure IV-9 présente la répartition de la ferrite non transformée dans les deux nuances consolidées à 1100°C. Les répartitions des nuances consolidées à 1050°C sont visibles au §III.3.2. (Figure III-15)

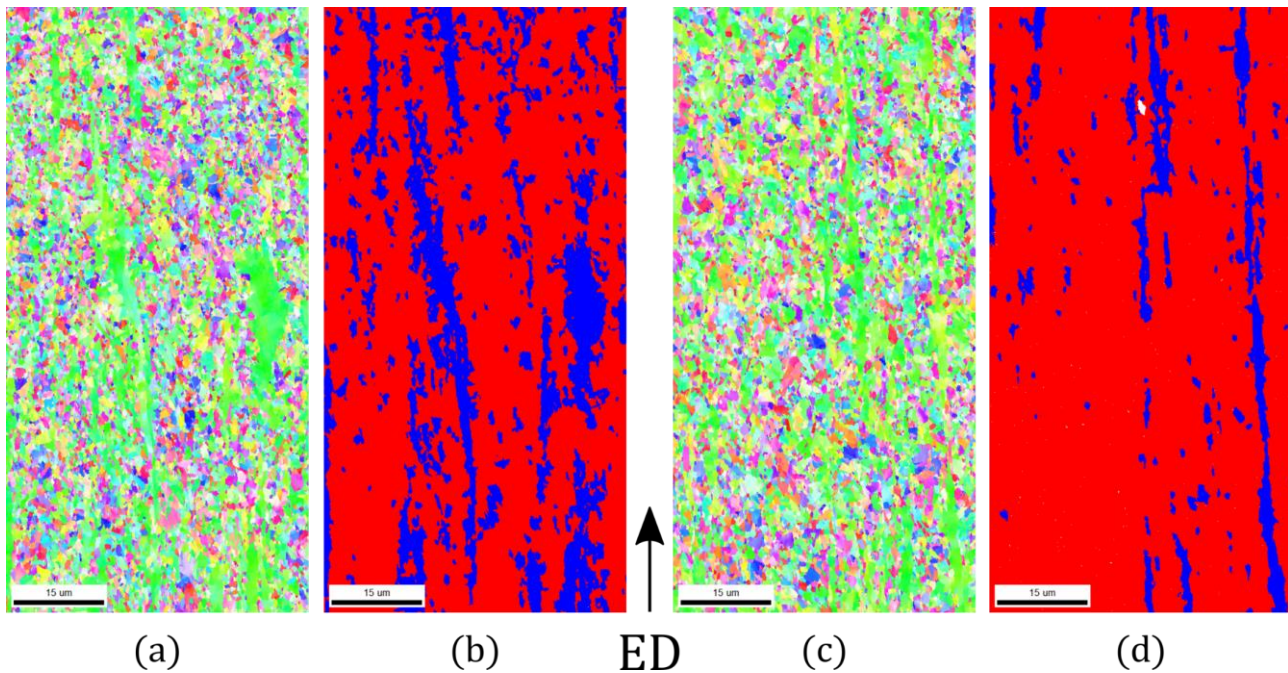


Figure IV-9 : Cartographies EBSD 100 * 50 µm² des états trempés des nuances 9Cr ODS (a) (b) et 11Cr ODS (c) (d) et identifications des zones de ferrite non transformée (bleu) et des zones de martensite (rouge).

Comme identifiées au Chapitre III., les deux microstructures élémentaires sont de nouveau bien visibles pour ces nuances. La ferrite non transformée se manifeste par une microstructure élémentaire sous forme d'îlots allongés. L'aspect « bambou » observé sur la nuance 12Cr ODS (Figure III-11) est retrouvé ici. Finalement, la ferrite non transformée reste présente ; mais sa fraction est plus faible

dans les nuances extrudées à plus haute température mais sa manifestation microstructurale reste similaire à ce qui a été observé au [Chapitre III](#).

IV.3.2. Consolidation par Compaction Isostatique à Chaud

La température de consolidation, lorsqu'elle augmente, semble réduire la quantité de ferrite non transformée (§IV.3.1.). A présent, c'est l'effet du moyen de consolidation qui est étudié. Pour cela, la comparaison entre l'extrusion à chaud où la pression atteinte durant quelques secondes (environ 45 s) est de l'ordre de 9000 bar [146] et la CIC est effectuée. Au cours de la CIC, la pression atteinte est de 1500 bar pendant une heure. La nuance 9BRHIP (obtenue par CIC) est consolidée à la même température que la nuance 9BRBF (obtenue par extrusion à chaud) après le même temps de maintien, soit 1100°C pendant une heure. Cependant, le refroidissement est une trempe à l'air dans le cas du filage alors qu'il suit une rampe de refroidissement de l'ordre de 13°C/min pour la CIC. Cette différence de cycle thermique est détaillée dans l'[annexe VII.5](#). Par conséquent, l'effet du moyen de consolidation est étudié mais il est difficile de le restreindre à la seule contribution de la pression de consolidation

Le processus de consolidation par CIC est paramétré afin d'avoir le moins de porosité possible. Ces paramètres (montée en pression et en température) sont donc très différents de ceux du filage. La nuance 12BRHIP est consolidée dans les mêmes conditions que la nuance 9BRHIP.

La [Figure IV-10](#) présente les diffractogrammes de DRX à 1050°C des deux nuances consolidées par CIC.

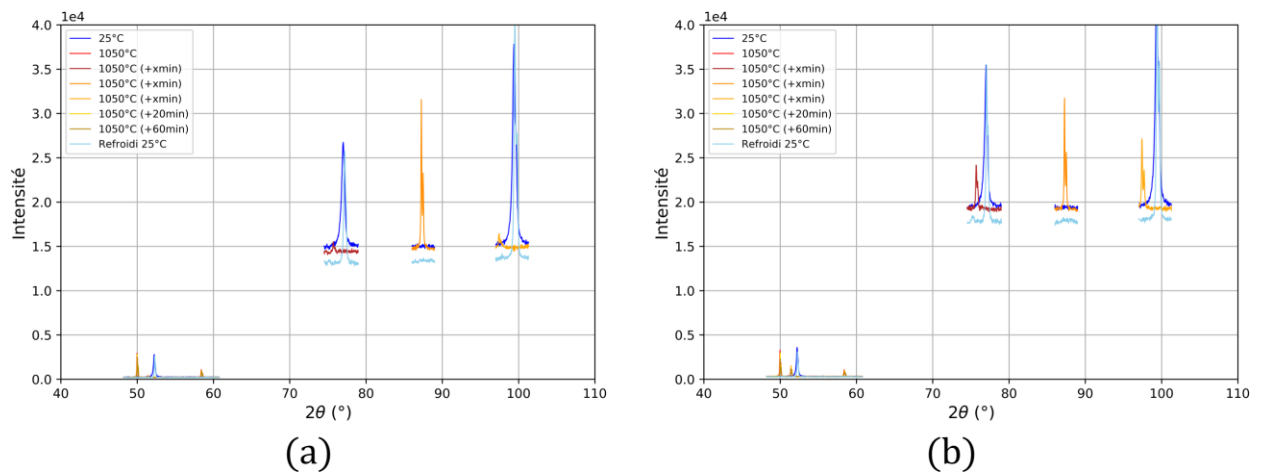


Figure IV-10 : Spectres de DRX des nuances 9Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) renforcées obtenues par CIC sur la plage d'angles [40°, 110°] à la température ambiante, à 1050°C et à l'issue du refroidissement.

Le spectre de diffraction des rayons X de la nuance à 9%Cr consolidée par CIC ([Figure IV-10](#)) présente des pics de ferrite à 1050°C aux positions $\theta_2^{1050} = 51,40^\circ$, $\theta_4^{1050} = 75,66^\circ$ et $\theta_6^{1050} = 97,42^\circ$. Comme la nuance 9BRHIP, la nuance 12BRHIP contient également de la ferrite non transformée. La quantification de la fraction de ferrite non transformée a été réalisée uniquement par EBSD et par dilatométrie.

Les échantillons analysés par EBSD ont été trempés depuis 1100°C à la vitesse de $-10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ sachant que les diagrammes TRC (annexe VII.3.) indiquent une transformation 100% martensitique pour les nuances 9BRHIP et 12BRHIP. Afin de réaliser une quantification la plus représentative possible, une cartographie EBSD plus étendue ($400 * 400 \mu\text{m}^2$) a été utilisée par rapport à ce qui a été fait en filage ($100 * 50 \mu\text{m}^2$). En effet, les domaines de ferrite non transformée sont plus dispersés notamment pour la nuance 9BRHIP. Les distributions surfaciques des IQ sont présentées sur la Figure IV-11.

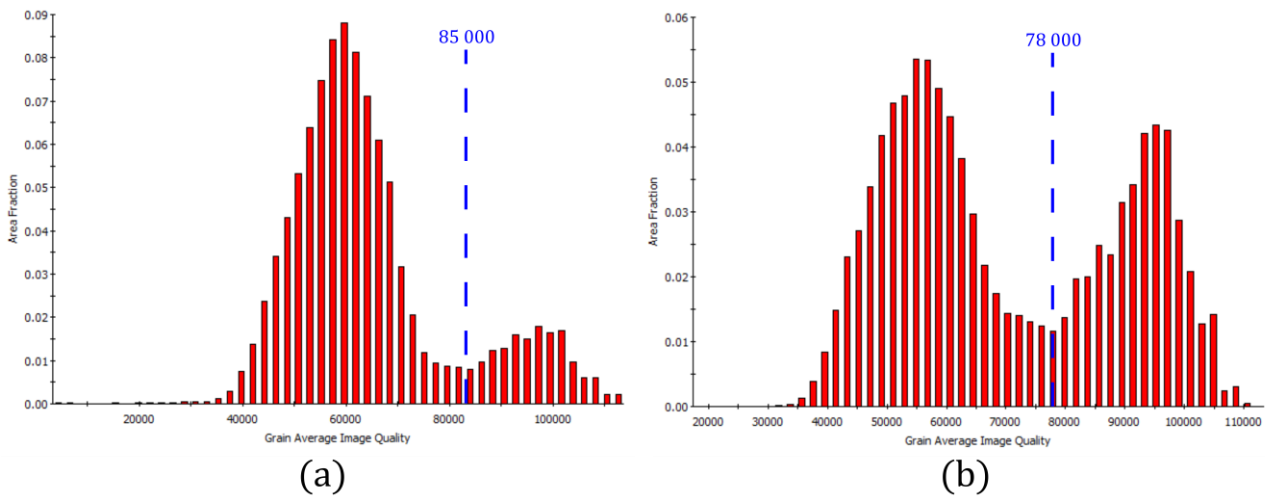


Figure IV-11 : Distributions surfaciques de l’IQ moyen par grain pour les nuances trempées 9BRHIP (a) et 12BRHIP (b) obtenues, respectivement, à partir des cartographies EBSD de la Figure IV-12 (a) et de la Figure IV-12 (b).

À partir de ces graphiques, les cartographies de répartition de la ferrite non transformée et de la martensite sont présentées sur la Figure IV-12.

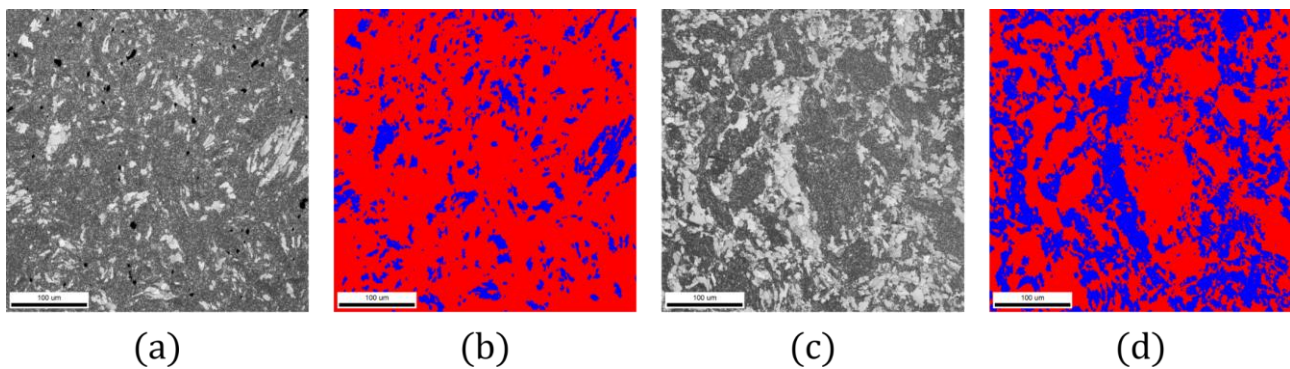


Figure IV-12 : Cartographies $400 * 400 \mu\text{m}^2$ d’IQ des états trempés des nuances 9Cr ODS (a) (b) et 12Cr ODS (c) (d) consolidées par CIC et identification des zones de ferrite non transformée (bleu) et des zones de martensite (rouge).

La Figure IV-13 présente les zones identifiées comme étant de la ferrite non transformée dans la nuance 9Cr ODS consolidée par filage ou par CIC.

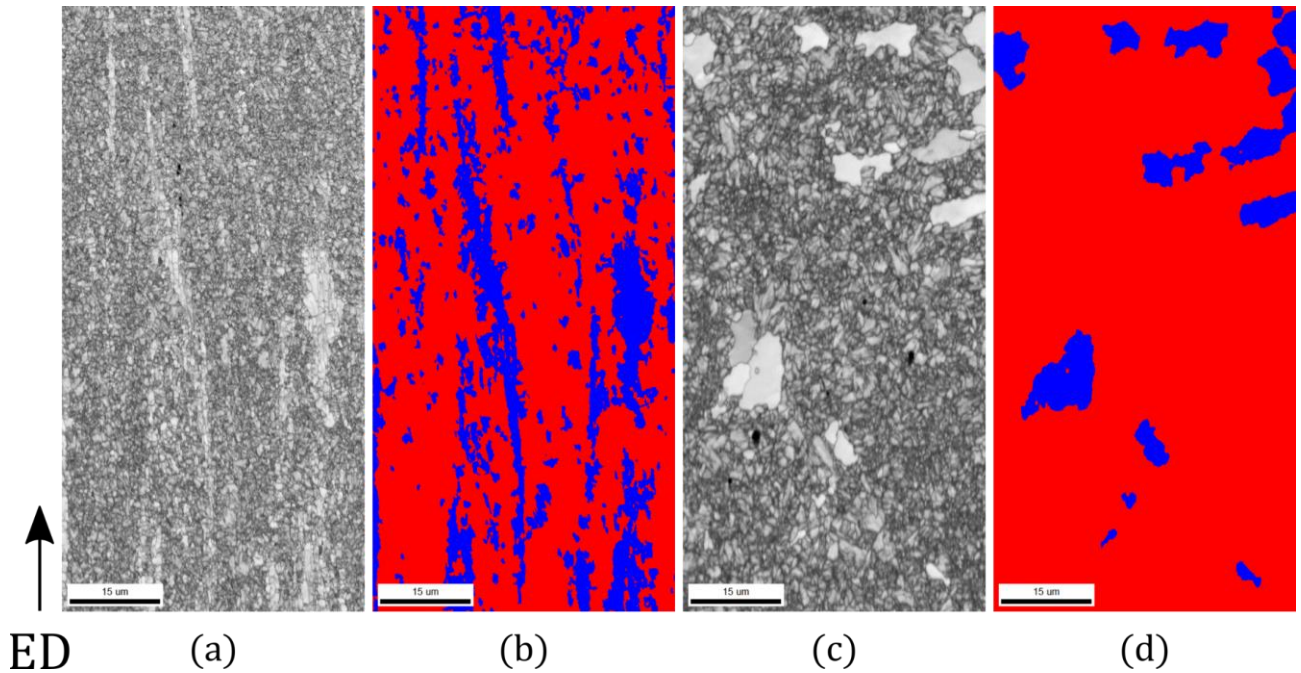


Figure IV-13 : Cartographies $100 * 50 \mu m^2$ d'IQ des états trempés de la nuance 9Cr ODS consolidée par filage (a) (b) ou par CIC (c) (d) et identifications des zones de ferrite non transformée (bleu) et des zones de martensite (rouge).

A partir de cette analyse EBSD, il apparaît que la fraction de ferrite non transformée dans la nuance 9Cr ODS est plus faible lors d'une consolidation par CIC (environ 15%) que par filage (environ 25%). Précédemment, il avait été constaté une précision de l'ordre de la dizaine de pourcents pour la fraction de ferrite non transformée par EBSD, notamment à cause de la représentativité de la zone observée. Ici, l'écart entre CIC et filage est de l'ordre de cette précision. Néanmoins, l'utilisation d'une grande cartographie ($400 * 400 \mu m^2$) pour établir la quantification de la nuance consolidée par CIC permet d'observer une zone davantage représentative. La différence de fraction entre filage et CIC sur cette nuance 9Cr ODS semble pouvoir être attribuée à une diminution de la fraction de ferrite non transformée. Des analyses complémentaires, en DSC par exemple, pourraient être nécessaires.

Par ailleurs, la distribution des zones de ferrite non transformée est très différente suivant les deux procédés de consolidation. La CIC conduit à des zones globulaires alors que l'extrusion montre des structures lamellaires (ou « bambou »). En effet, en raison de l'absence de texture au sein du matériau consolidé par CIC (pas de directions cristallographiques ou morphologies privilégiées, à la différence du filage), les microstructures élémentaires identifiées au [Chapitre III](#). ne sont pas retrouvées.

La [Figure IV-14](#) présente les domaines de ferrite non transformée de la nuance 12Cr ODS consolidée par filage et par CIC. Pour rappel, la quantification par EBSD de la ferrite non transformée au sein de la nuance 12BRHIP est réalisée à partir des cartographies de la [Figure IV-12](#).

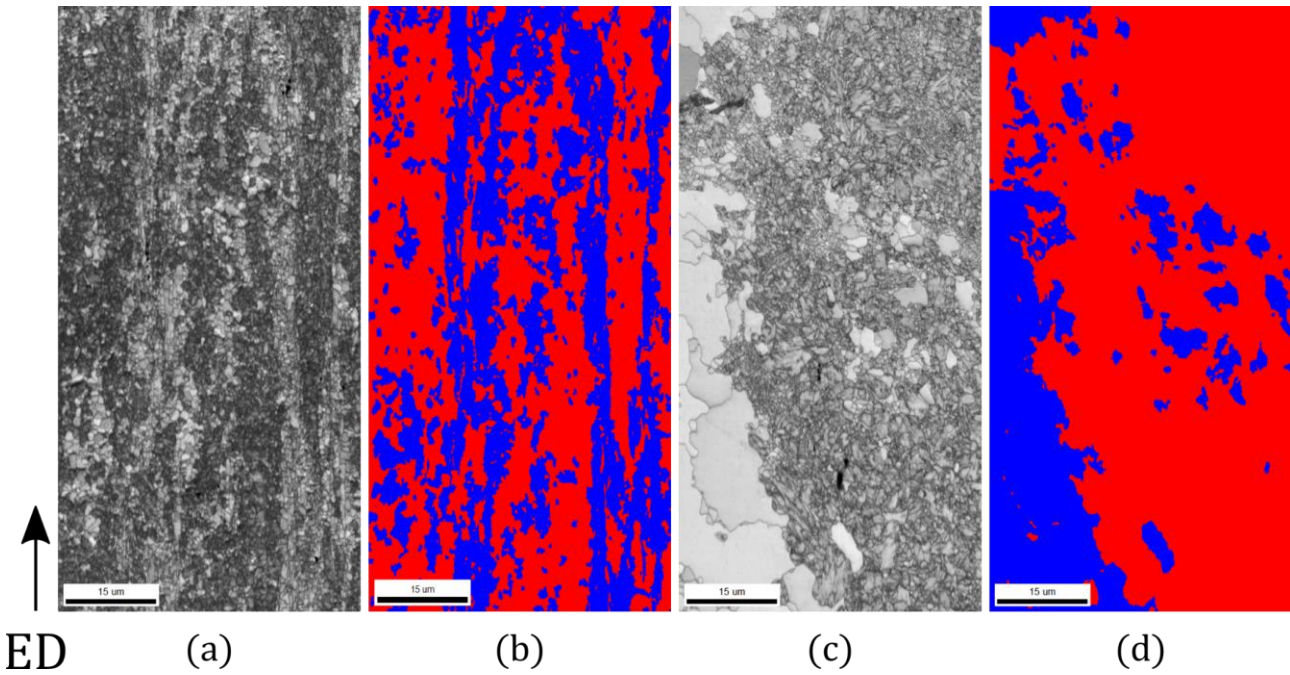


Figure IV-14 : Cartographies $100 * 50 \mu\text{m}^2$ d'IQ des états trempés de la nuance 12Cr ODS consolidée par filage (a) (b) et par CIC (c) (d) et identification des zones de ferrite non transformée (bleu) et des zones de martensite (rouge).

La nuance 12Cr ODS après CIC, quant à elle, contient une fraction de ferrite non transformée proche de celle identifiée après consolidation par extrusion (de l'ordre de 40% par EBSD). Contrairement à la nuance 9%*m Cr*, et aux imprécisions de mesure près, la fraction de ferrite non transformée semble quasiment indépendante du procédé de consolidation pour cette nuance 12Cr ODS.

La seconde approche pour quantifier la ferrite non transformée est la dilatométrie. La Figure IV-15 présente l'allongement en fonction de la température et du temps échantillons de 9%*m Cr* renforcés et non renforcés obtenus par filage et CIC.

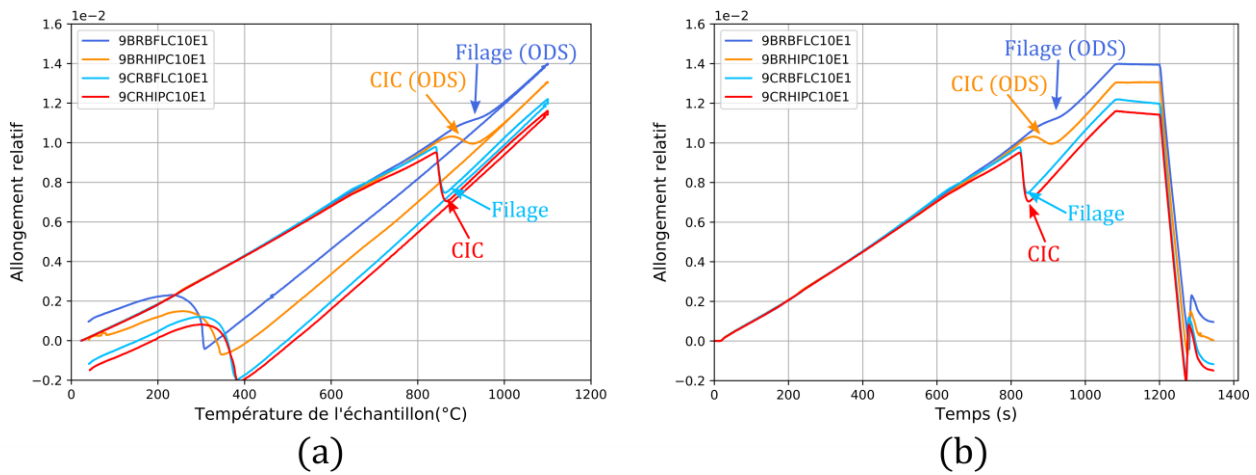


Figure IV-15 : Dilatation thermique en fonction de la température de l'échantillon (a) et du temps (b) pour les nuances 9Cr renforcées et non renforcées consolidées par filage (9BRBFLC10E1 et 9CRBFLC10E1) et par CIC (9BRHIPC10E1 et 9CRHIPC10E1).

La dilatation thermique de la nuance non renforcée est indépendante du procédé de consolidation (filage ou CIC). En revanche pour la nuance renforcée, l'évolution de l'allongement est différente

selon le procédé de consolidation, particulièrement au niveau du changement de phases indiqué par deux flèches. Cette singularité semble attester d'une diminution de la fraction de ferrite non transformée au sein de l'état consolidé par CIC.

Les fractions de ferrite non transformée mesurées par dilatométrie dans les nuances 9Cr ODS et 12Cr ODS sont résumées dans le [Tableau IV-4](#) et comparées à celles obtenues par EBSD.

	Consolidation		$f_{\alpha_{NT}}^{dilatométrie}$ (%)	$f_{\alpha_{NT}}^{EBSD}$ (%)
9Cr ODS	Filage	9BRBF	$20,7 \pm 1,1$	24,3
	CIC	9BRHIP	—	14,4*
12Cr ODS	Filage	12BRBF	$50,7 \pm 3,5$	42,8
	CIC	12BRHIP	—	37,8*

Tableau IV-4 : Fractions de ferrite non transformée des nuances 9Cr ODS et 12Cr ODS consolidées par extrusion et CIC estimées par dilatométrie et par EBSD. (* Les cartographies utilisées pour établir la quantification sont présentées sur la Figure IV-12. Elles sont de plus grande taille ($400 * 400 \mu m^2$) que celles habituellement utilisées $100 * 50 \mu m^2$ pour des raisons de représentativité.)

La fraction de ferrite non transformée de la nuance 9BRBF a été établie par dilatométrie, sa valeur est donnée dans le [Tableau IV-4](#). Pour la nuance consolidée par CIC 9BRHIP, la quantification par le protocole de dilatométrie conduit à une fraction de ferrite non transformée très faible. En effet, le coefficient de dilatation thermique dans l'état austénitique de la nuance renforcée et de la nuance non renforcée consolidées par CIC sont quasiment identiques soit respectivement $20,16 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ et $20,14 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$.

Cette estimation de la fraction de ferrite non transformée est manifestement incohérente avec les analyses EBSD ([Tableau IV-4](#)) et par DRX ([Figure IV-10](#)). Pour l'heure, il n'est pas établi d'explication concernant la similarité des coefficients de dilatation thermique de la nuance 9Cr ODS consolidée par CIC et de l'état 100% austénitique de la nuance non renforcée. Néanmoins, il est constaté que la nuance 9BRHIP contient un grand nombre de porosités comme le montre la [Figure IV-12 \(a\)](#). Il n'est pas à exclure non plus que ces porosités affectent le coefficient de dilatation thermique.

Les zones de ferrite et de martensite sont aisément identifiables sur les cartographies d'IQ (voir [Figure IV-12](#)) ce qui permet d'établir la fraction de ferrite non transformée de manière assez représentative dans les deux nuances consolidées par CIC. La nuance 9Cr ODS contient moins de ferrite non transformée ce qui laisse penser à un effet de consolidation, tandis que la fraction est assez similaire par CIC ou filage pour la nuance 12Cr ODS.

IV.4. STABILITE DE LA NANO-PRECIPITATION ET STABILITE DE LA FERRITE NON TRANSFORMEE

L'étude du triple cycle de DSC des nuances 10 et 12Cr ODS (10BRDSC3) a montré d'une part, un accroissement de l'enthalpie de changement de phases lors du troisième cycle et d'autre part, un abaissement des températures caractéristiques du changement de phases (Figure IV-5). Ces modifications sont liées à une réduction de la fraction de la ferrite non transformée (Tableau IV-2) qui a diminué de moitié dans les deux nuances.

Le traitement à très haute température réalisé dans la DSC est susceptible d'affecter la nano-précipitation. Pour cela, l'analyse de la nano-précipitation par les mesures SAXS est présentée dans le Tableau IV-5 :

	Consolidation	Etat métallurgique	r_{nb} nm	$N \cdot 10^{23} m^{-3}$	$f_{\alpha_{NT}}^{DSC}$ (%)
10Cr ODS	Extrusion 1050°C	(Réf. brut de filage)	1,02	4,56	58,2
		10BRDSC3 (Triple cycle de DSC)	1,28	1,23	25,0
12Cr ODS	Extrusion 1050°C	(Réf. brut de filage)	1,02	4,32	66,3
		12BRDSC2 (Triple cycle de DSC)	1,27	1,10	29,1

Tableau IV-5 : Caractéristiques de la nano-précipitation des nuances 10 et 12 Cr ODS avant (réf.) et après le traitement thermique de DSC (voir Figure IV-4). Rayon moyen et densité volumique. La fraction de ferrite non transformée mesurée par DSC pour chacun de ces états est rappelée (voir Tableau IV-2).

Les mesures concernant la nano-précipitation ont été réalisées à la fin du triple cycle de chauffage de DSC (Figure IV-3). Elles montrent qu'à l'issue du traitement à très haute température ($1350^\circ C \approx 0,9 * Tf$), la nano-précipitation est dégradée : grossissement des particules accompagné d'une diminution de la densité volumique en comparaison de l'état de référence. En ce qui concerne la nuance 12%*m Cr*, après le même traitement thermique, l'évolution de la nano-précipitation suit la même tendance. Ainsi, pour ces deux traitements extrêmes, il apparaît qu'une coalescence de la nano-précipitation accompagne la diminution de la fraction de ferrite non transformée. Il est donc possible que ces phénomènes soient corrélés. Cette constatation est en accord avec les travaux japonais qui montrent un lien entre la quantité de nano-renforts et la fraction de ferrite non transformée [33].

Les autres nuances sont donc étudiées sous cet angle. Les données de nano-précipitation après consolidation par extrusion ou par CIC et dont les fractions de ferrite non transformée sont discutées au §IV.3. sont présentées dans le Tableau IV-6.

	Consolidation	Etat métallurgique	r_{nb} nm	N $\cdot 10^{23} m^{-3}$	$f_{\alpha_{NT}}^{dilatométrie}$ (%)
9Cr ODS	Extrusion 1100°C	-	1,07	3,59	20,7 ± 1,1
10Cr ODS	Extrusion 1050°C	(Réf.)	1,02	4,56	43,6 ± 1,1
		1050°C, 10 h	1,08	3,08	41,0 ± 2,0
11Cr ODS	Extrusion 1100°C	-	1,16	2,91	12,4 ± 1,8
12Cr ODS	Extrusion 1050°C	(Réf.)	1,02	4,32	50,7 ± 3,5
		1050°C, 10 h	1,14	2,38	42,9 ± 2,0
9Cr ODS	CIC 1100°C	-	1,17	2,78	14,4*
12Cr ODS	CIC 1100°C	-	1,13	2,88	37,8*

Tableau IV-6 : Caractéristiques de la nano-précipitation des nuances 9, 10, 11 et 12 Cr ODS suivant leur consolidation et leur vieillissement thermique. Rayon moyen et densité volumique. Les fractions respectives de ferrite non transformée obtenues par dilatométrie sont précisées. (* la fraction de ferrite non transformée est obtenue par analyse EBSD, voir Figure IV-12.)

Les données du [Tableau IV-5](#) et du [Tableau IV-6](#) peuvent être regroupées sur la [Figure IV-16](#). Cette dernière montre l'évolution de la fraction de ferrite non transformée en fonction de la densité en nombre des précipités.

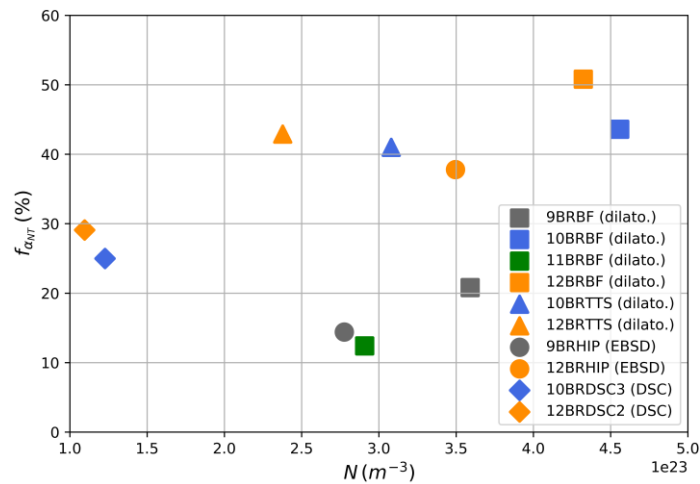


Figure IV-16 : Evolution de la fraction de ferrite non transformée en fonction de la densité de nano-précipités pour les nuances 9, 10, 11 et 12 Cr ODS suivant leur consolidation et leur vieillissement thermique. Les méthodes de calcul de la fraction de ferrite non transformée sont indiquées entre parenthèses.

La comparaison des états filés des quatre nuances ODS (xBRBF) permet de dégager une tendance. Les nuances dotées de nano-précipités avec une forte densité ont tendance à posséder une fraction de ferrite non transformée plus importante ($> 40\%$). Ceci est cohérent avec l'observation faite sur les

échantillons 10BRDSC3 et 12BRDSC2 du §IV.2. qui ont été traités à 1350°C (Figure IV-16) en comparaison de leur état de référence 10BRBF et 12BRBF respectivement.

En ce qui concerne les états métallurgiques vieillis 10 h à 1050°C (10BRTTS et 12BRTTS), le traitement thermique ne dégrade que très légèrement la nano-précipitation (Tableau IV-6), l'augmentation du rayon moyen des nano-précipités est très faible, la densité elle diminue de manière plus prononcée. Ces évolutions semblent corrélées à la faible diminution de la fraction de ferrite non transformée. Ainsi, les variations de distribution de la nano-précipitation et de la ferrite non transformée sont généralement corrélées.

Pour la nuance 9Cr ODS consolidée par le filage et la CIC, la diminution de la fraction de ferrite non transformée est aussi associée à une diminution de la densité des nano-renforts.

En revanche, il n'est pas possible d'accorder à une distribution de nano-précipités (densité et taille) une fraction de ferrite non transformée quelle que soit la nuance observée. En effet, à une valeur de N il est possible d'associer plusieurs valeurs de $f_{\alpha_{NT}}$. Par contre, pour une même nuance ayant subi différents traitements thermiques de consolidation ou post-consolidation, il semble possible de relier l'évolution de la fraction de ferrite non transformée à celle de la nano-précipitation. D'une manière générale, plus N augmente et plus la fraction de ferrite non transformée augmente (Figure IV-16). Il faut noter qu'il n'a jamais été constaté au cours de cette étude une augmentation de la fraction de ferrite non transformée suite à un traitement thermique.

De la même manière, la température de transition moyenne ($\frac{Ac_1+Ac_3}{2}$) peut être observée pour les différentes nuances de l'étude (Figure IV-17) en fonction de la fraction de ferrite non transformée ou de la densité de nano-précipités.

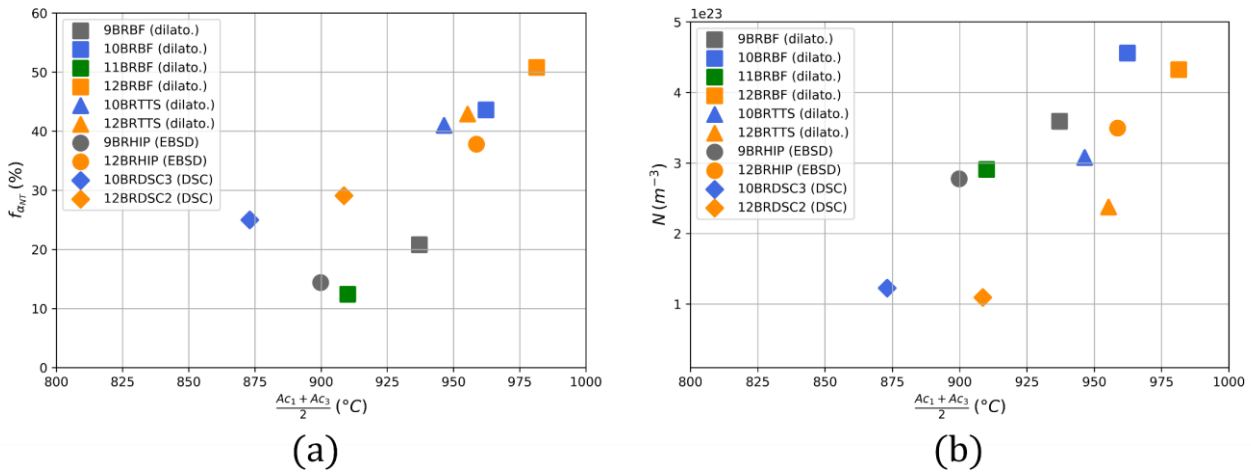


Figure IV-17 : Evolution de la fraction de ferrite non transformée (a) et de la densité de nano-précipités (b) en fonction de la position du changement de phases au chauffage pour les nuances 9, 10, 11 et 12 Cr ODS suivant leur consolidation et leur vieillissement thermique. Les méthodes de calcul de la fraction de ferrite non transformée sont indiquées entre parenthèses.

La Figure IV-17 illustre un lien possible entre la température moyenne du changement de phases (matérialisée par la moyenne d' Ac_1 et d' Ac_3) et la fraction de ferrite non transformée Figure IV-17 (a) et la densité de nano-précipités Figure IV-17 (b).

Pour une même nuance, étudiée après différents traitements thermiques, il apparaît que les températures caractéristiques de changement de phases diminuent lorsque la fraction de ferrite non transformée diminue.

Cette particularité des aciers ODS semble aussi vérifiée pour la nuance 12Cr ODS. En effet, la fraction de ferrite à l'équilibre thermodynamique au sein de la nuance non-renforcée est inférieure à la fraction de ferrite non transformée. C'est sans doute pour cette raison que le triple cycle thermique en DSC, étudié au §IV.2., efface seulement une partie de la ferrite pour se rapprocher de la fraction mesurée sur la nuance non renforcée.

IV.5. DISCUSSION

La Figure IV-4 a montré que le traitement thermique sévère à 1350°C réduit significativement la fraction de ferrite non transformée. En parallèle le §IV.4. a montré que cette diminution de la fraction de ferrite non transformée était associée à une détérioration de la nano-précipitation (Figure IV-16). La comparaison des pics enthalpiques du changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ à l'issue de ce traitement à 1350°C avec celui d'une nuance non renforcée (Figure IV-5) permet de constater un rapprochement des deux états renforcé et non renforcé (du point de vue des caractéristiques du changement de phases). Malgré ce rapprochement entre nuances renforcées et non renforcées, des différences subsistent : les températures et enthalpies de changement de phases ne sont pas identiques.

Ces singularités du changement de phases sont observées dans les nuances renforcées comportant de 9%*m Cr* à 12%*m Cr*. L'hypothèse de la modification locale de la chimie pourrait être une explication de la présence de ferrite non transformée, notamment dans la nuance 12%*m Cr* (Chapitre III.). Ce qui est surprenant, c'est la présence de la ferrite non transformée dans les nuances à faible quantité de chrome, notamment celle à 9%*m Cr* puisque leur composition chimique les éloigne d'autant plus de la zone biphasée ferrite et austénite à 1050°C, d'autant plus que les fractions de ferrite non transformée sont significatives (25% pour la nuance 9BRBF). Dans le contexte des aciers renforcés par une dispersion de nano-précipités, d'autres origines possibles méritent d'être explorées pour tenter d'expliquer ces singularités. Par exemple, une question qui semble pertinente à explorer est celle de la contribution des nano-précipités. Pourraient-ils, concomitamment ou indépendamment de la chimie jouer un rôle sur ces singularités du changement de phases ?

Dans cette optique, une proposition (non exhaustive) de scénarii est proposée.

- Le premier suppose la présence de ségrégations chimiques à différentes échelles de la microstructure et notamment en lien avec les nano-précipités. Toutefois, le Chapitre III. a montré que les ségrégations chimiques identifiées pouvaient difficilement expliquer la présence de la ferrite non transformée (en partie pour la nuance 12Cr ODS et en totalité pour la nuance 10Cr ODS) en considérant le système à l'équilibre. Ces ségrégations chimiques n'ont été étudiées qu'à l'échelle microstructurale pour laquelle les domaines de ferrite non transformée sont identifiés en EBSD. Une échelle plus fine serait nécessaire pour permettre d'explorer

d'éventuelles ségrégations chimiques à proximité des nano-précipités. En effet, des coquilles de chrome en bordure des nano-précipités ont été mises en évidence [147]. La présence de ces coquilles peut modifier, très localement, la composition de la solution solide et donc potentiellement influencer sur les équilibres de phases du fait de la présence de ces nanoparticules.

- Le deuxième scénario pourrait trouver son origine dans les problématiques de diffusion des espèces chimiques. Les modifications de la microstructure et la distorsion du réseau cristallin peuvent constituer des court-circuits ou des piègeages de diffusion [74 partie II chapitre 7]. Ces effets sur la diffusion pourraient être (en partie) induits par les nano-précipités. Ainsi, au sein de la ferrite, on pourrait envisager des anomalies de diffusion des espèces chimiques qui rendraient la transformation diffusives $\alpha \rightarrow \gamma$ plus lente ou plus hétérogène [148].
- Un troisième scénario consisterait à établir un lien énergétique entre les nano-renforts et le changement de phases. Ce lien pourrait se traduire par une perturbation de la force motrice du changement de phases par des paramètres microstructuraux, laquelle modifierait la contribution classique de la composition chimique élémentaire. Il s'agirait alors de considérer les différents phénomènes influant sur l'énergie nécessaire au changement de phases. La nano-précipitation pourrait par exemple représenter une barrière de potentiel au changement de phases. Il est par exemple possible de citer en analogie, les effets des contraintes internes induites par la déformation plastique qui modifient les cinétiques de changement de phases $\gamma \rightarrow \alpha$ [149,150]. Certains travaux proposent des modèles couplant une contribution de la composition chimique élémentaire à une contribution d'ordre mécanique pour déterminer les forces motrices de changement de phases [151,152]. Pour les matériaux ODS, l'énergie associée à la cohérence de la matrice avec les précipités pourrait être une barrière de potentiel influençant le changement de phases.

Par ailleurs, de ce point de vue énergétique, l'échelle à laquelle le bilan est réalisé doit aussi être questionnée. En effet, les notions standard de thermodynamique doivent être manipulées avec précaution lorsqu'on se situe à l'échelle nanométrique [153,154].

CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Les principales conclusions suivantes peuvent être retenues :

- L'existence de la ferrite non transformée ne semble pas dépendre uniquement de la teneur en chrome puisqu'elle est présente dans les quatre nuances 9,10,11 et 12%*m Cr* en fraction variable.
- Deux familles de matériaux issus de l'extrusion à chaud ont été étudiées. La première est constituée des nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS extrudées à 1050°C. La seconde se compose des nuances 9Cr ODS et 11Cr ODS filées à 1100°C. Il faut rappeler que la nuance 11Cr ODS a subi un préfritage à 1050°C au préalable. Les matériaux consolidés à plus basse température présentent une fraction de ferrite non transformée plus importante. Le reste de la voie d'élaboration étant identique, il semble qu'au regard de ces informations, une température d'extrusion faible favorise une fraction de ferrite non transformée importante.
- La ferrite non transformée est stable dans le temps au sein des nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS à la température de 1050°C pendant plusieurs heures. La démonstration a été faite pour un temps de vieillissement de onze heures. Par conséquent, la ferrite non transformée est stable au-delà de la température de changement de phases (A_{c1}, A_{c3}) et a fortiori en deçà. La ferrite non transformée est stable sous vieillissement thermique isotherme, au moins, jusqu'à la température de 1050°C.
- A très haute température de traitement thermique (1350°C) la fraction de ferrite non transformée diminue de moitié pour les nuances renforcées 10Cr ODS et 12Cr ODS. Par ailleurs, une augmentation de la fraction de ferrite non transformée n'a jamais été constatée lors des différents traitements thermiques. Si diminuer la fraction de ferrite à partir de traitement thermique est possible, il semblerait que la fraction de ferrite initiale ne puisse pas être augmentée.
- Les nuances extrudées voient leur fraction de ferrite transformée diminuer lorsque la température de consolidation augmente. La consolidation par CIC permet également d'obtenir de la ferrite non transformée mais avec une fraction moins importante que par extrusion pour la nuance 9Cr ODS. Au contraire, la nuance 12Cr ODS présente une fraction similaire après extrusion à chaud et CIC.
- Pour une même nuance, caractérisée dans plusieurs états issus de traitements thermiques d'élaboration ou post-élaboration, la fraction de ferrite non transformée est corrélée à l'évolution de la nano-précipitation.
- Plusieurs *scénarii* ont été proposés pour tenter de fournir une explication pour ce qui semble être, du point de vue expérimental, un lien entre la nano-précipitation et la fraction de ferrite non transformée. Parmi eux, une contribution de la nano-précipitation sur des variations de la composition chimique élémentaire à des échelles fines (de l'ordre de quelques nanomètres), et/ou encore des perturbations de la diffusion des espèces chimiques pourraient être envisagées. Enfin, une contribution de la dispersion des nano-précipités sur les forces motrices

nécessaires au changement de phases ne doit pas être négligée, notamment en raison de leur cohérence partielle ou complète avec la matrice ferritique.

Chapitre V.

Fluage des nuances martensitiques à ferrite non transformée

« Les rayons du soleil traînaient par terre,
incandescents, et faisaient tout ployer sous
leur poids. »

Franz-Olivier Giesbert, *Dernier été*, 2021.

Contenu du chapitre

V.1. Plan de fluage	171
V.1.1. Etats métallurgiques flués	172
V.1.2. Chargements de fluage	174
V.1.3. Bilan du plan de fluage	176
V.2. Résultats expérimentaux	177
V.2.1. Dispersion des résultats	177
V.2.2. Fluage des états de référence	179
V.2.3. Effets des traitements thermiques	182
V.2.4. Effets de l'état métallurgique	184
V.2.5. Conséquences de la mise en forme par laminage	185
V.3. Mécanismes mis en jeu	186
V.3.1. Renforcements microstructuraux	186
V.3.2. Discussion	189
V.3.3. Endommagement : observations <i>post mortem</i>	192
V.4. Les nuances à ferrite non transformée au sein de la bibliographie	199
Conclusion du Chapitre V	202

Chapitre V. Fluage des nuances martensitiques à ferrite non transformée

Parmi la variété de sollicitations mécaniques auxquelles sont soumis les matériaux de gainage du combustible, le fluage thermique en est une majeure. En effet, les matériaux sont soumis à la contrainte quasi constante des gaz de fission dont l'effet est amplifié par la température de fonctionnement du réacteur. Dans le cadre de cette étude, la température retenue est dans la plage haute du cahier des charges, afin de se placer dans un cas défavorable. Elle est de 650°C .

Ce chapitre se partage en quatre sections. La première explicite les objectifs de la campagne de fluage, et détaille le plan des essais. La deuxième partie consiste à dégager les observations expérimentales pour chacun de ceux-ci. Les comparaisons entre les états métallurgiques y seront mises en avant. La troisième partie consiste, à partir des observations expérimentales effectuées, à hiérarchiser les mécanismes de durcissement mis en œuvre dans les nuances ODS. Enfin, la dernière partie replace les nuances de cette étude dans le contexte des données bibliographiques relatives aux aciers ODS martensitiques comportant ou non de la ferrite non transformée.

V.1. PLAN DE FLUAGE

Plusieurs nuances de l'étude ont été testées en fluage, il s'agit des nuances comportant 10,11 et 12%*m Cr*, et ce, dans plusieurs états métallurgiques. Ces nuances ont été choisies car elles présentent des fractions et des distributions spatiales de la ferrite non transformée différentes, susceptibles d'affecter la tenue au fluage. La nano-précipitation est de taille variable pour ces trois nuances, même si l'ordre de grandeur est similaire, celui du nanomètre. Le plan de fluage présenté ici a été construit de manière à traiter plusieurs aspects. Tout d'abord, l'enjeu de la dispersion des essais est discuté. Compte-tenu du nombre d'essais, relativement limité, qui ont été doublés, l'objectif n'est pas de quantifier l'incertitude des essais mais d'identifier les caractéristiques de fluage les plus reproductibles. Par la suite, les nuances comportant 10,11 et 12%*m Cr* sont testées dans le même état ferritique, afin de mettre en avant l'effet des caractéristiques microstructurales telles que la taille de grains ou la nano-précipitation. En particulier, l'impact du vieillissement thermique de certaines des nuances est ainsi mis en avant par rapport aux mêmes matériaux non vieillis. La contribution de la déformation à froid, enjeu majeur des nuances martensitiques, est également étudiée. Pour terminer, le positionnement des nuances martensitiques à ferrite non transformée est discuté au regard des résultats de la bibliographie.

V.1.1. Etats métallurgiques flués

Pour tenter de satisfaire les objectifs du plan de fluage, dans la gamme des nuances ODS 10, 11 et 12%*m Cr*, sept états sont testés.

- Pour chacune des trois nuances, un état ferritique issu d'un même traitement thermique de référence (1050°C, 1h suivi d'un refroidissement lent, voir [annexe VII.4.](#)) est testé, il s'agit de l'état xBRTH ([Figure V-1 \(a\)](#)). Ces essais constituent les références pour chacune des nuances testées.
- Pour les nuances 10Cr et 12Cr ODS, l'état vieilli thermiquement, xBRTTS ([Figure V-1 \(b\)](#)) est prospecté, pour évaluer l'impact potentiel du vieillissement sur les propriétés.
- L'état déformé 12BRTHLaTH issu du laminage à froid de la nuance 12Cr ODS ([Figure V-1 \(c\)](#)), pour se rapprocher au plus près d'une microstructure susceptible d'être chargée en réacteur, est exploré. La déformation logarithmique totale est de 40% pour cet état.
- Enfin, ce sera la nuance 11Cr ODS dans un état martensitique revenu (11BRMR) qui sera analysée. Le descriptif thermique est précisé sur la [Figure V-1 \(b\)](#). L'objectif est alors d'évaluer la microstructure (ferritique ou martensitique revenu) la plus favorable.

L'état de référence considéré pour le fluage est l'état ferritique xBRTH, son historique thermique est rappelé sur la [Figure V-1 \(a\)](#). Ce traitement thermique permet un refroidissement suffisamment lent pour transformer toute l'austénite en ferrite. En effet, la vitesse maximale de refroidissement est de l'ordre de 0,05°C/s. Compte-tenu des essais de dilatométrie, cette condition de refroidissement garantit un état ferritique ([annexe VII.3.](#) et [VII.4.](#)). A l'exception de l'état 11BRMR, qui est testé à l'état de martensite revenu, les trois autres états métallurgiques sont à l'état ferritique, c'est-à-dire après un refroidissement lent dans le four.

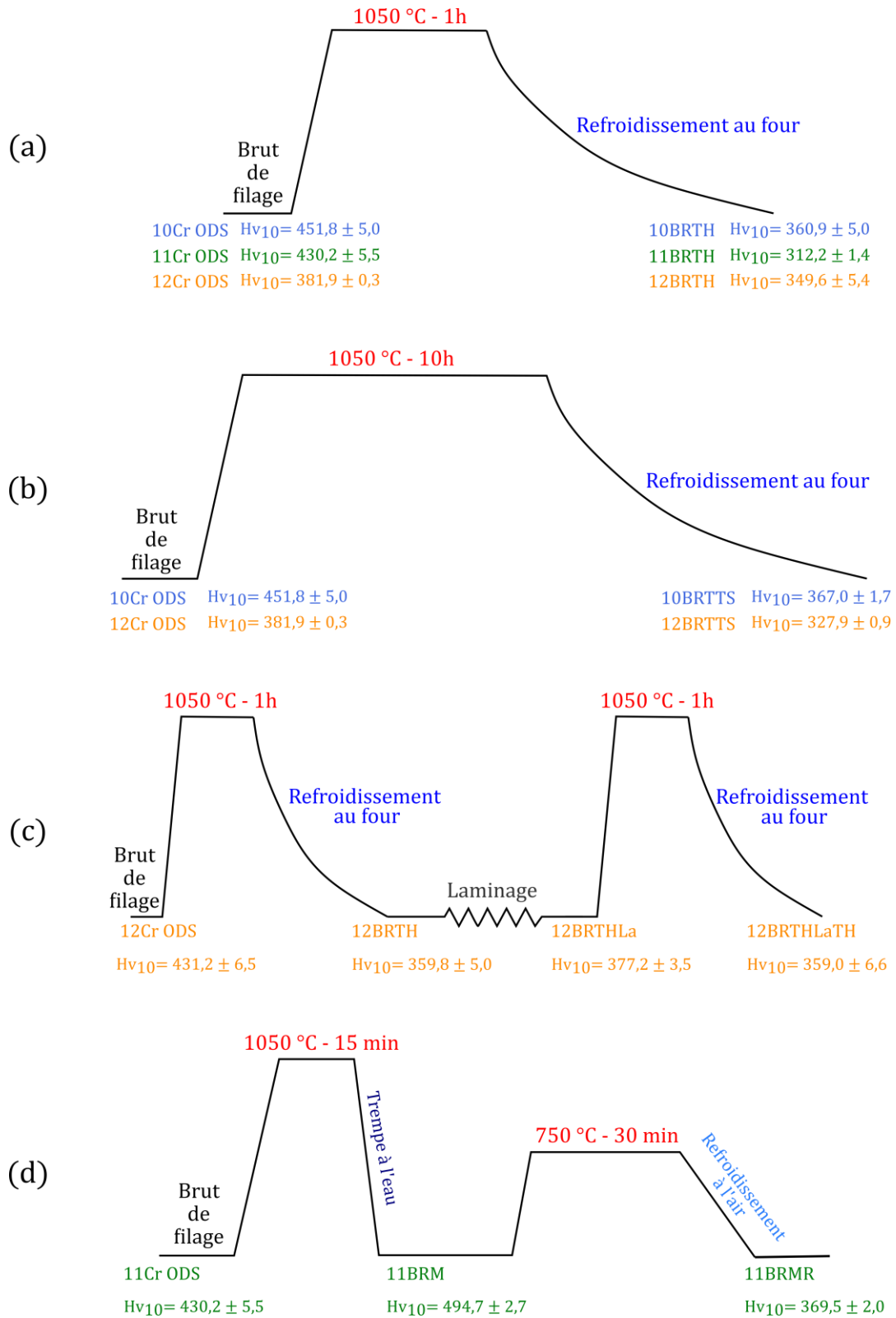


Figure V-1 : Description de l'historique thermique des sept états flués 10-11-12BRTH (a), 10-12BRTTS (b), 12BRTHLaTH (c) et 11BRMR (d). Les duretés en amont et à l'issue du traitement thermique (ou mécanique) sont indiquées.

V.1.2. Chargements de fluage

Les conditions de fluage sont déterminées par le choix de la température de fluage et de la contrainte appliquée à l'éprouvette.

- Le choix de la température d'essai de fluage s'est fait au regard des conditions d'utilisation des gaines de combustible au sein du réacteur RNR-Na ([Chapitre I.](#)). Le choix de la température s'est donc porté sur 650°C uniquement.
- Pour ce qui est du choix des contraintes, il a été arbitré par rapport aux durées de fluage que ces contraintes pouvaient induire. En effet, compte-tenu du temps limité pour obtenir un nombre suffisant de résultats mais aussi du nombre limité d'essais simultanés (deux ou trois), il n'était pas concevable de travailler sur des temps de fluage supérieurs à quelques milliers d'heures ($1 \text{ mois} = 744 \text{ heures}$). Afin de disposer de données comparables à d'autres travaux, trois charges ont été sélectionnées en s'appuyant sur les références bibliographiques [18,65,129]. Les niveaux de contraintes 210, 180 et 150 MPa ont alors été retenus.

Ces trois contraintes permettent d'envisager respectivement, des essais d'une centaine d'heures, de plusieurs centaines d'heures et jusqu'à quelques milliers d'heures pour la plus faible contrainte. En raison des temps de fluage très importants pour la contrainte de 150 MPa , les deux autres chargements ont été privilégiés.

Comme indiqué au [Chapitre II.](#), les éprouvettes sont sollicitées dans le sens long de la microstructure, c'est-à-dire que le chargement est appliqué suivant la direction de filage (et de laminage). Cependant, dans le cas d'une gaine de combustible sous pression, la sollicitation transverse est deux fois plus importante que la sollicitation longitudinale [105]. Ce chargement n'est donc pas entièrement représentatif du comportement des matériaux en situation dans le réacteur. Néanmoins, ce moyen de sollicitation est le plus simple à mettre en œuvre expérimentalement et est très répandu dans la bibliographie, ce qui facilite les comparaisons. Notons que l'anisotropie des propriétés de fluage est référencée comme importante (§I.4.4.) mais la hiérarchie établie, entre nuances, dans le cadre de cette étude reste valable dans le sens transverse [129].

Enfin, il est usuel de présenter les résultats dans un graphe Larson-Miller [155] qui exprime la contrainte de chargement en fonction du paramètre de Larson-Miller.

$$LMP = T K * (K + \log t_r) \quad (\text{V-1})$$

Avec

LMP : le paramètre de Larson-Miller ;

T : la température en Kelvin ;

K : une constante ;

t_r : le temps à rupture en heure.

Le tracé de la contrainte en fonction de LMP permet d'obtenir une régression linéaire, laquelle est employée pour prédire le temps à rupture sous d'autres contraintes ou températures. Ce paramètre permet donc de comparer plus aisément des essais à différentes températures et il sera utilisé dans le §V.4. pour comparer les résultats de la bibliographie avec les nôtres. Pour ce qui de l'extrapolation de la loi pour d'autres temps à rupture, notamment aux faibles contraintes, les régressions établies dans le cadre de ce plan de fluage ne peuvent pas être utilisées pour prévoir le comportement du matériau. En effet, les trois niveaux de contraintes sont trop limités pour disposer d'une statistique suffisante et réaliser les régressions de manière fiable.

La loi de Norton (éq.(I-2)) est aussi très utilisée pour identifier des paramètres matériaux relatifs au fluage [90]. Largement détaillée au §I.4.2., elle permet notamment de déterminer le régime de fluage (Figure I-29). L'obtention de ces paramètres demande de nombreuses données expérimentales puisque nécessitant des essais à différentes températures et/ou à différentes charges. Seul l'exposant de contrainte n (éq.(I-2)) sera calculé et uniquement pour un seul état flué (10BRTH) qui comporte suffisamment de charges à la température de $650^{\circ}C$ pour effectuer la régression de la loi de Norton.

V.1.3. Bilan du plan de fluage

Le plan de fluage est résumé sur la Figure V-2. L'état métallurgique de la nuance est indiqué suivant la codification établie précédemment. Le numéro de l'essai est indiqué pour chacun des état métallurgiques (l'essai numéro 1 de la nuance 10Cr ODS à l'état de référence est 10BRTH-1).

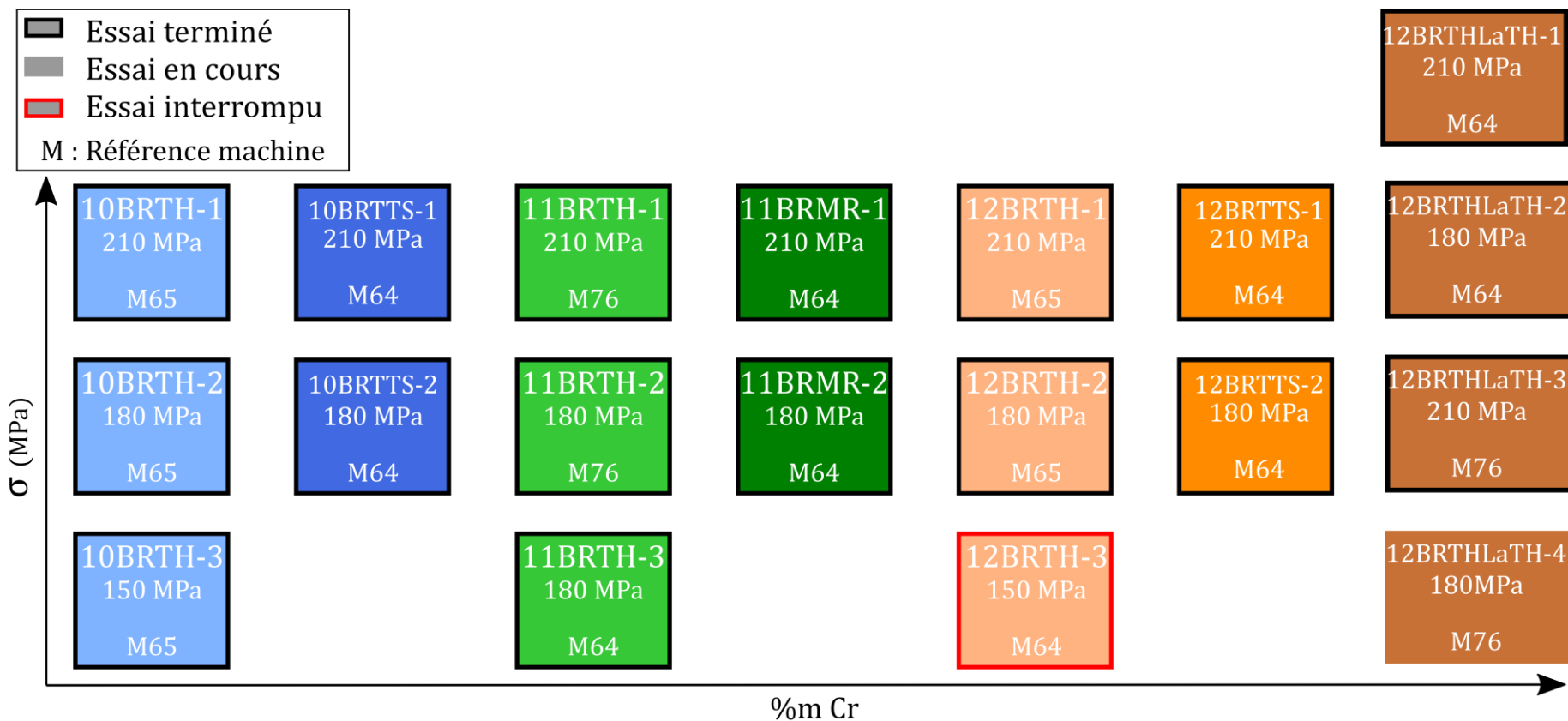


Figure V-2 : Résumé du plan de fluage à 650°C de l'ensemble des états pour chacune des charges, la machine de fluage utilisée au SRMA/LC2M est précisée.

V.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.2.1. Dispersion des résultats

L'objectif de ce paragraphe est de fournir, au moyen d'un nombre d'essai très limité, quelques clefs sur la distribution statistique des résultats. Il n'est pas de fournir une analyse statistique fiable des résultats de fluage, cela demanderait un nombre beaucoup plus important d'essais.

Tout d'abord, un essai doublé à la charge de 180 *MPa* est présenté pour l'état de référence (ferritique après un traitement à 1050°C, voir [annexe VII.4.](#)) de la nuance 11Cr ODS. Les deux essais sont référencés 11BRTH-2 et 11BRTH-3. Un autre essai est doublé à la charge de 210 *MPa*, sur la nuance 12Cr ODS laminée (12BRTHLaTH-1 et 12BRTHLaTH-2). Enfin, pour cette même nuances deux autres essais, à la charge de 180 *MPa* cette fois, sont réalisés Ces derniers essais ne sont pas achevés et sont environ aux deux tiers de leur temps de fluage estimé¹. Les résultats de ces essais doublés sont regroupés sur la [Figure VI-4.](#)

¹ A la date du 1^{er} octobre 2021.

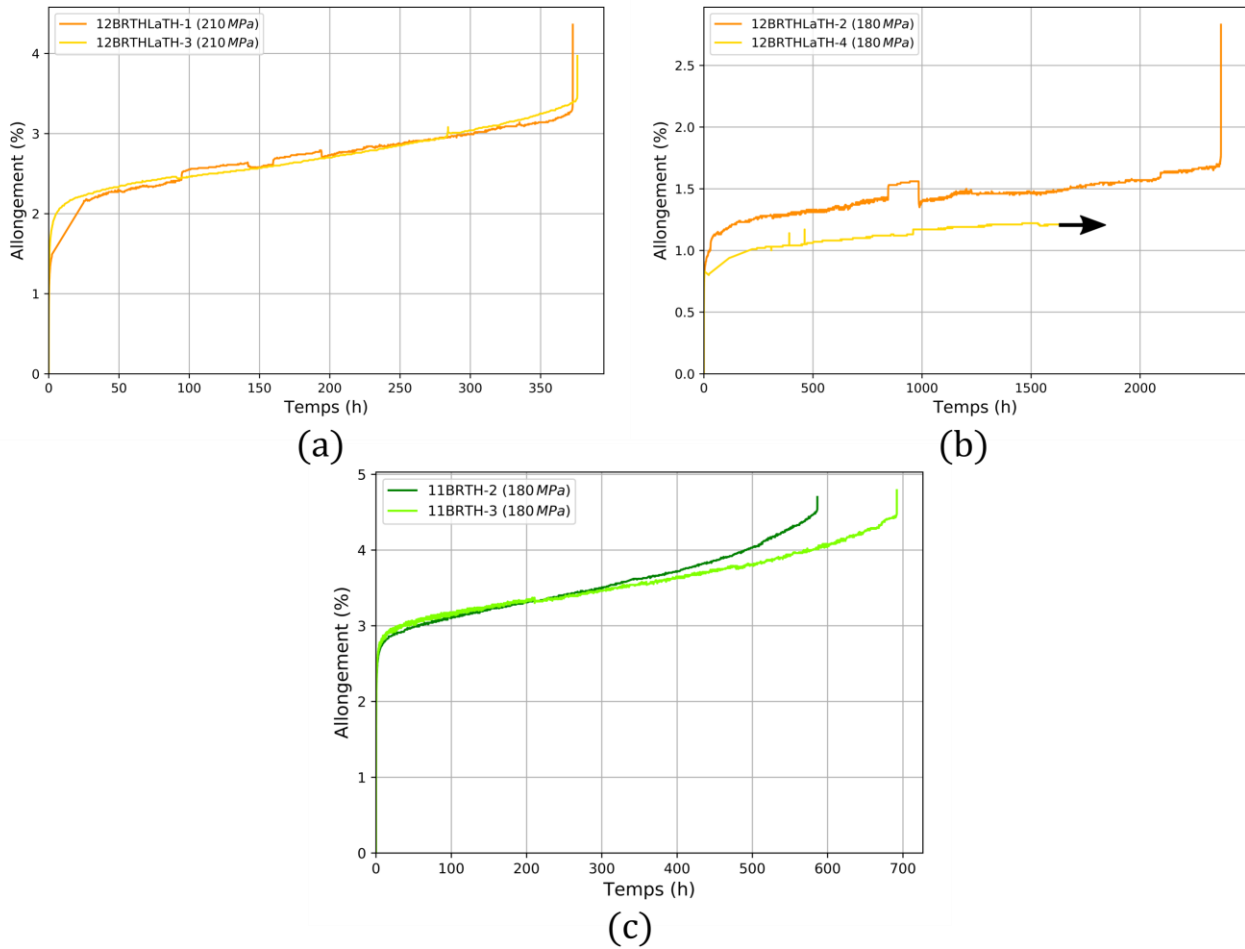


Figure V-3 : Courbes de fluage à 650°C des essais doublée des états 11BRTH et 12BRTHLaTH pour des chargements de 210 et 180 MPa. (La flèche désigne l’essai en cours¹).

Le **Tableau V-1** rappelle des paramètres relatifs à la rupture et au régime de fluage secondaire identifiés à partir des résultats de la **Figure V-3**.

Référence	σ (MPa)	t_r (h)	A_r (%)	$t_{Début II}$ (h)	$t_{Fin II}$ (h)	Vitesse II ($10^{-6} h^{-1}$)	$A_{Début II}$ (%)	$A_{Fin II}$ (%)
11BRTH-2	180	586	4,70	19	580	24,3	2,86	4,47
11BRTH-3	180	692	4,79	17	685	18,4	2,91	4,42
12BRTHLaTH-1	210	373	4,36	35	370	27,96	2,21	3,24
12BRTHLaTH-3	210	376	3,97	20	372	29,72	2,20	2,37
12BRTHLaTH-2	180	2371	3,97	220	2365	1,76	1,25	1,70
12BRTHLaTH-4	180	1629*	1,21*			1,69*		

Tableau V-1 : Caractéristiques de fluage à 650°C (voir §II.5.2.) des charges doublées des états 11BRTH et 12BRTHLaTH pour des chargements de 210 et 180. (* essai en cours¹).

En ce qui concerne la vitesse de fluage secondaire, la dispersion des résultats est relativement faible. En effet, selon les charges, les ordres de grandeur des vitesses de fluage sont très différents. C'est pourquoi les écarts constatés (pour une même charge) sont considérés comme relativement limités. Pour ce qui est des temps à rupture, il est présenté un nombre insuffisant d'essais pour entrevoir la dispersion. Pour les essais 12BRTHLaTH-1 et 12BRTHLaTH-2, la dispersion est très faible (3 h d'écart après 370 h de fluage) alors qu'elle est relativement importante pour les essais 11BRTH-2 et 11BRTH-3 (106 h d'écart après 580 h de fluage). Le temps à rupture étant une information sujette à une dispersion expérimentale, il sera peu discuté dans la suite de ce chapitre. Les allongements sont quant à eux peu dispersés, même s'il peut subsister de grandes différences à cause des « sauts d'extensomètres » constatés expérimentalement.

Ainsi, dans la suite de ce chapitre ce seront essentiellement les vitesses de fluage secondaire qui seront discutées.

V.2.2. Fluage des états de référence

Comme détaillé au §V.1.1., l'état de référence flué est l'état ferritique à l'issue d'un traitement à 1050°C. La Figure V-4 présente les courbes de fluages des trois états 10, 11 et 12BRTH et le Tableau V-2 résume les paramètres relatifs à la rupture et au régime de fluage secondaire identifiés expérimentalement. Ce tableau regroupe les valeurs de début et de fin du régime secondaire. Il faut rappeler que l'essai 12BRTH-3 à 150 MPa a été interrompu, le temps et l'allongement à rupture correspondent aux dernières valeurs enregistrées. Cependant, le temps de fluage est suffisant pour estimer une vitesse de fluage secondaire.

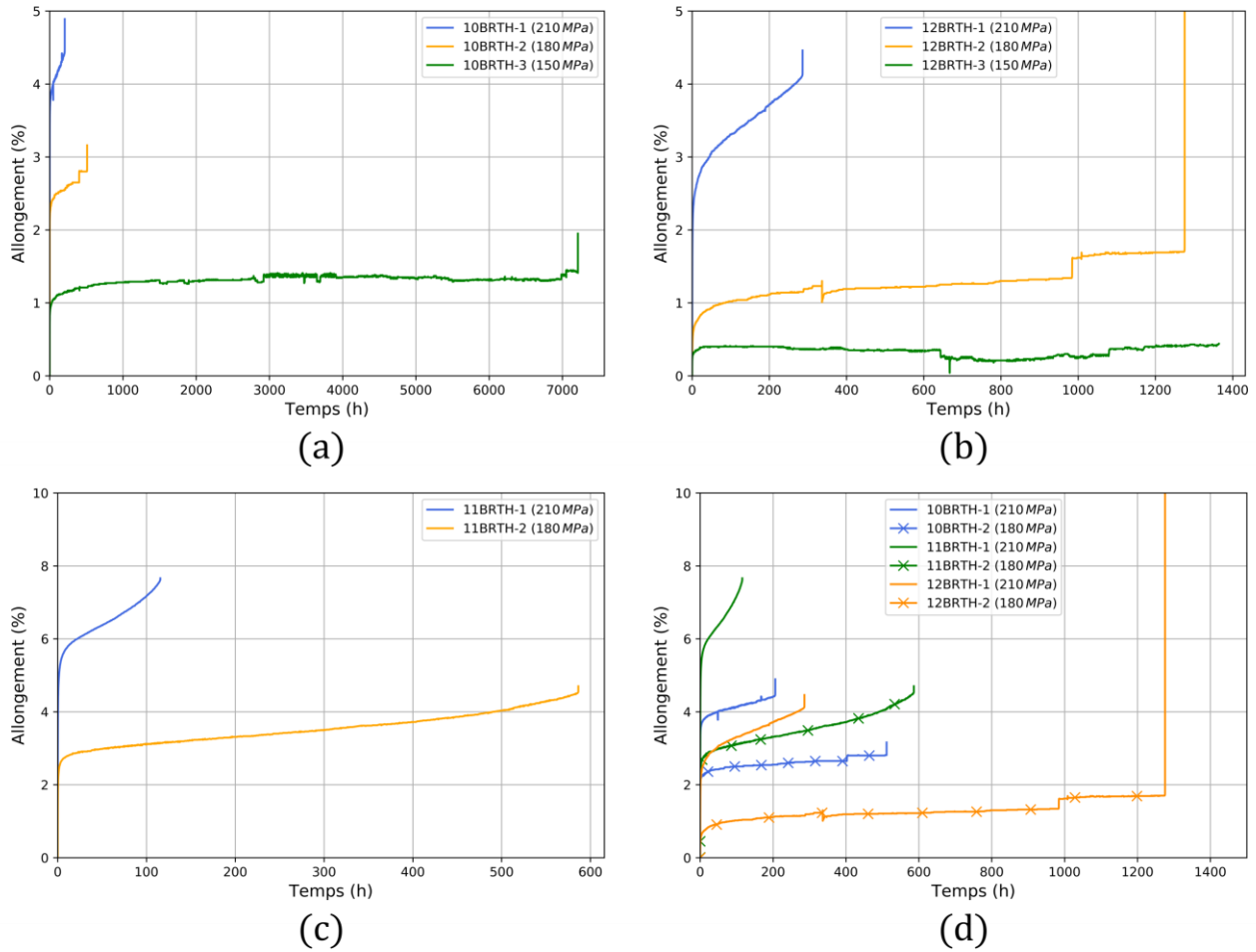


Figure V-4 : Courbes de fluage à 650°C des états 10BRTH (a), 12BRTH (b) et 11BRTH (c) et pour des chargements de 210, 180 et 150 MPa. Superposition des charges 210 et 180 MPa pour les états de référence 10-11-12BRTH (d).

Référence	σ (MPa)	t_r (h)	A_r (%)	$t_{D\acute{e}but II}$ (h)	$t_{Fin II}$ (h)	Vitesse II ($10^{-6} h^{-1}$)	$A_{D\acute{e}but II}$ (%)	$A_{Fin II}$ (%)
10BRTH-1	210	206	4,89	15	204	28,5	3,84	4,43
10BRTH-2	180	511	3,32	50	510	6,31 0,0101*	2,42	2,81
10BRTH-3	150	7212	1,95	900	6948	0,0149	1,27	1,33
11BRTH-1	210	116	7,66	8	112	155,67	5,68	7,50
11BRTH-2	180	586	4,70	19	580	24,30	2,86	4,47
12BRTH-1	210	286	4,61	30	284	43,8	2,88	4,10
12BRTH-2	180	1275	2,74	59	1273	8,86	0,96	1,62
12BRTH-3	150	1364	0,44	40	Interrompu	1,815	0,37	0,42

Tableau V-2 : Caractéristiques de fluage à 650°C (voir §II.5.2.) des états 10-11-12BRTH pour des chargements de 210, 180 et 150 MPa. (* vitesse de fluage en toute fin d'essai après un saut d'extensomètre).

Les trois nuances présentent de grandes différences dans les vitesses de fluage. A 210 *MPa*, la nuance 10Cr ODS présente la vitesse de fluage secondaire la plus faible, tandis qu'elle augmente, de manière non ordonnée selon la quantité de chrome pour les nuances 11Cr ODS et 12Cr ODS. Concernant la charge à 180 *MPa*, la tendance est identique entre les 10 et 12Cr ODS et la nuance 11Cr ODS présente toujours une vitesse plus élevée.

Quant aux allongements, il est préférable d'utiliser l'allongement de fin de régime secondaire plutôt que l'allongement à rupture qui n'est pas toujours aisé à déterminer expérimentalement avec précision. La nuance 11Cr ODS se déforme davantage que les deux autres nuances. Pour toutes les charges, la nuance 10Cr ODS montre une déformation plus importante que la nuance 12Cr ODS.

Les courbes de fluages présentées sur la [Figure V-4](#) montrent des allongements en début de régime secondaire très différents selon les chargements. En effet, plus le chargement est important plus l'allongement au début du régime secondaire est élevé. Cela se vérifie pour les trois nuances de référence.

Par ailleurs, la particularité des aciers ODS couramment constatée est l'absence de fluage tertiaire. Cette absence est constatée pour les nuances 10 et 12Cr ODS. En revanche ce n'est pas aussi catégorique pour l'essai à 210 *MPa* la nuance 11Cr ODS (l'essai à 180 *MPa* montre un début de stade tertiaire mais l'observation est moins franche que pour l'essai à 210 *MPa*). Cette nuance est celle qui possède aussi les moins bonnes propriétés de fluage (vitesse de fluage secondaire la plus importante et temps à rupture parmi les plus faibles). Il a déjà été référencé que l'absence de fluage tertiaire dans les matériaux ODS était surtout vraie aux faibles charges [18]. Par conséquent, il est probable qu'en comparaison de sa limite d'élasticité le chargement à 210 *MPa* soit une charge plus importante pour la nuance 11Cr ODS que pour les nuances 10 et 12Cr ODS, ce qui expliquerait la présence d'un stade tertiaire pour cette nuance 11Cr ODS. Bien entendu, pour appuyer cela, il serait nécessaire d'investiguer les limites d'élasticité à 650°C ce qui n'a pas pu être entrepris dans cette étude.

Finalement, la nuance 11Cr ODS présente une singularité vis-à-vis du fluage puisque ses propriétés (vitesse et allongement) sont très différentes des deux autres nuances. La vitesse de fluage secondaire et l'allongement à rupture sont plus importants pour la nuance 11Cr ODS. Pour les nuances 10 et 12Cr ODS, à 180 et 210 *MPa* c'est la nuance 10Cr ODS qui présente la vitesse de fluage la plus faible bien que son temps à rupture soit lui aussi plus faible. Du point de vue de la vitesse de fluage, parmi les états de référence ferritique, la nuance 10Cr ODS est la plus intéressante. Bien que le stade tertiaire ne soit pas observé, ce n'est pas un point si négatif puisque en général la rupture en fluage d'une gaine combustible ODS se fait sous la forme d'une fissure très fine, qui empêche de relarguer du combustible vers l'extérieur, et avec une déformation diamétrale très faible qui ne comprime pas la veine de fluide caloporteur évitant ainsi d'affecter le refroidissement [106].

V.2.3. Effets des traitements thermiques

La question du vieillissement thermique des nuances s'est largement posée dans le [Chapitre IV.](#), notamment dans le cadre de la stabilité de la ferrite non transformée. La question soulevée ici est l'évolution des propriétés de fluage à l'issue de ce vieillissement. La [Figure V-5](#) détaille les essais de fluage sous les chargements de 210 MPa et 180 MPa des nuances comportant 10%*m Cr* (10BRTTS) et 12%*m Cr* (12BRTTS) vieilles 10 h à 1050°C. Le [Tableau V-3](#) présente quant à lui les principales caractéristiques de fluage identifiées.

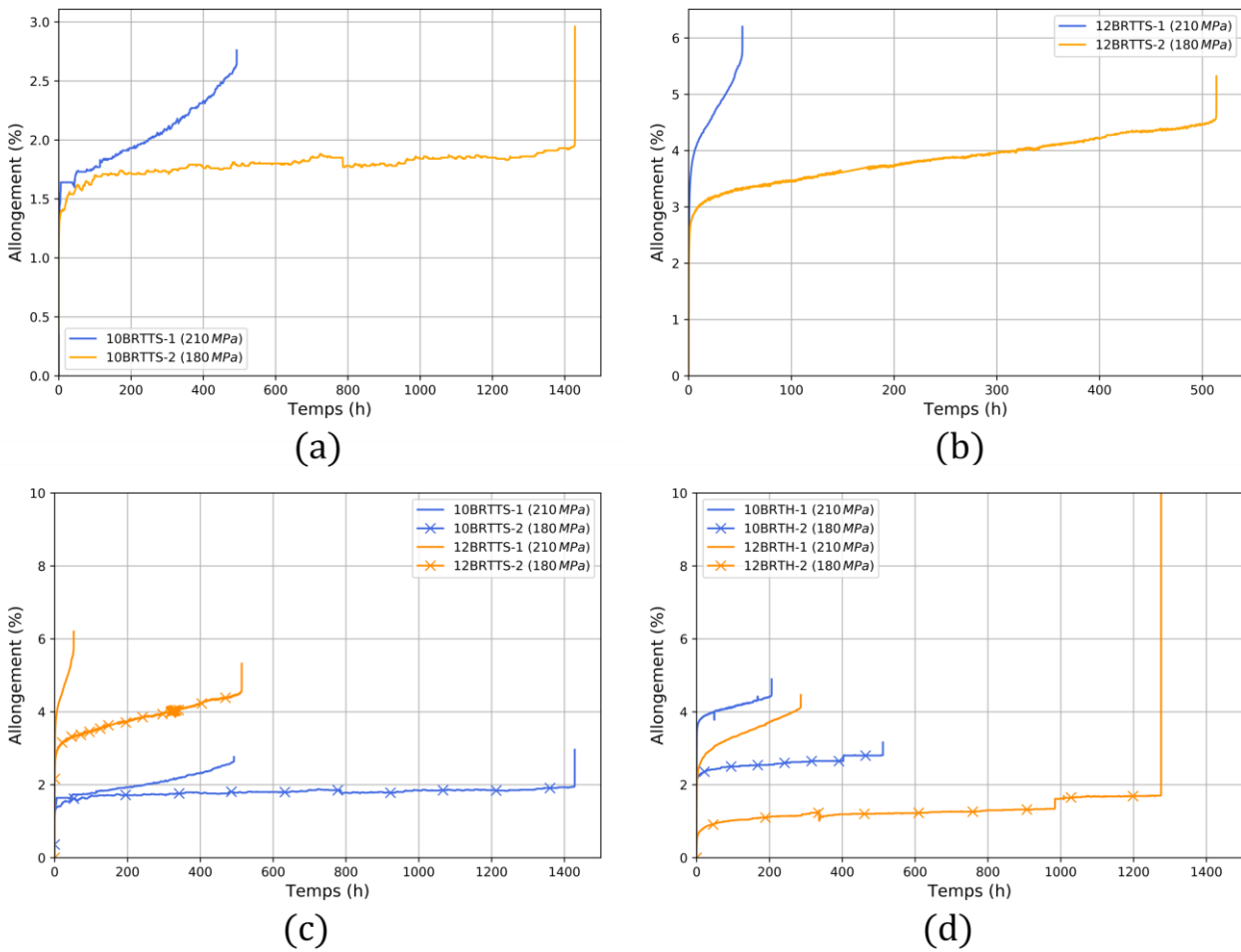


Figure V-5 : Courbes de fluage à 650°C des états 10BRTTS (a) et 12BRTTS (b) pour des chargements de 210 et 180 MPa. Superposition des charges 210 et 180 MPa pour les deux états vieilles 10-12BRTTS (c) et les deux états de référence 10-12BRTH (d).

Référence	σ (MPa)	t_r (h)	A_r (%)	$t_{Début II}$ (h)	$t_{Fin II}$ (h)	Vitesse II ($10^{-6} h^{-1}$)	$A_{Début II}$ (%)	$A_{Fin II}$ (%)
10BRTH-1	210	206	4,89	15	204	28,5	3,84	4,43
10BRTH-2	180	511	3,32	50	510	6,31	2,42	2,81
10BRTTS-1	210	492	7,20	44,9	489	19,49	6,12	7,06
10BRTTS-2	180	1428	2,96	150	1418	1,283	1,71	1,94
12BRTH-1	210	286	4,61	30	284	43,8	2,88	4,10
12BRTH-2	180	1275	2,74	59	1273	8,86	0,96	1,62
12BRTTS-1	210	52	6,20	5,4	51,2	335,5	3,95	5,62
12BRTTS-2	180	513	5,32	35,5	509	24,84	3,24	4,52

Tableau V-3 : Caractéristiques de fluage à 650°C (voir §II.5.2.) des états 10BRTTS et 12BRTTS pour des chargements de 210 et 180 MPa. Le rappel des états ferritiques de référence 10BRTH et 12BRTH est fourni.

Le fluage de ces états vieillis met en évidence un comportement inattendu en comparaison des états de référence pour le temps à rupture. En effet, la hiérarchie est inversée, la nuance 10Cr ODS vieillie possède des temps à rupture plus importants que la nuance 12Cr ODS vieillie alors que c'était l'inverse sur les états de référence (10BRTH et 12BRTH). En ce qui concerne les vitesses de fluage secondaire, elles sont plus importantes pour l'état 12BRTTS que pour l'état 10BRTTS. Les vitesses de fluage secondaire de l'état 12BRTTS présentent une forte accélération par rapport à l'état non vieilli 12BRTH. En revanche, les vitesses de fluage secondaire de l'état 10BRTTS diminuent par rapport à l'état non vieilli 10BRTH. Cette décélération n'est pas aussi importante que l'accélération observée sur l'état 12BRTTS. La hiérarchie est du point de vue de la vitesse de fluage secondaire conservée, la nuance 12Cr ODS flue plus vite que la nuance 10Cr ODS pour les deux états métallurgiques considérés et aux charges de 210 et 180 MPa. Ces observations montrent que le vieillissement de la nuance comportant 12%*m Cr* affecte grandement les propriétés de fluage. Le vieillissement de la nuance à 10%*m Cr* ne montre pas de modifications aussi importantes des propriétés de fluage.

En conclusion, la nuance comportant 10%*m Cr* montre un comportement de fluage peu influencé par le vieillissement thermique. Au contraire, la nuance comportant 12%*m Cr* présente un comportement très variable en fonction du vieillissement thermique appliqué. Les analyses microstructurales des états vieillis seront présentées au §V.3. pour tenter d'apporter une réponse à ces modifications des propriétés de fluage notamment constatées sur l'état 12BRTTS.

V.2.4. Effets de l'état métallurgique

La plupart des essais de fluage sur les aciers ODS disponibles dans la bibliographie sont réalisés sur des états ferritiques. Ainsi, il est possible de comparer les résultats des nuances martensitiques à ceux des nuances ferritiques à fort taux de chrome (sans changement de phases).

La Figure V-6 présente les courbes de fluage comparées d'un état ferritique et martensitique revenu sous les contraintes de 210 et 180 MPa, les caractéristiques de fluage sont regroupées dans le Tableau V-4.

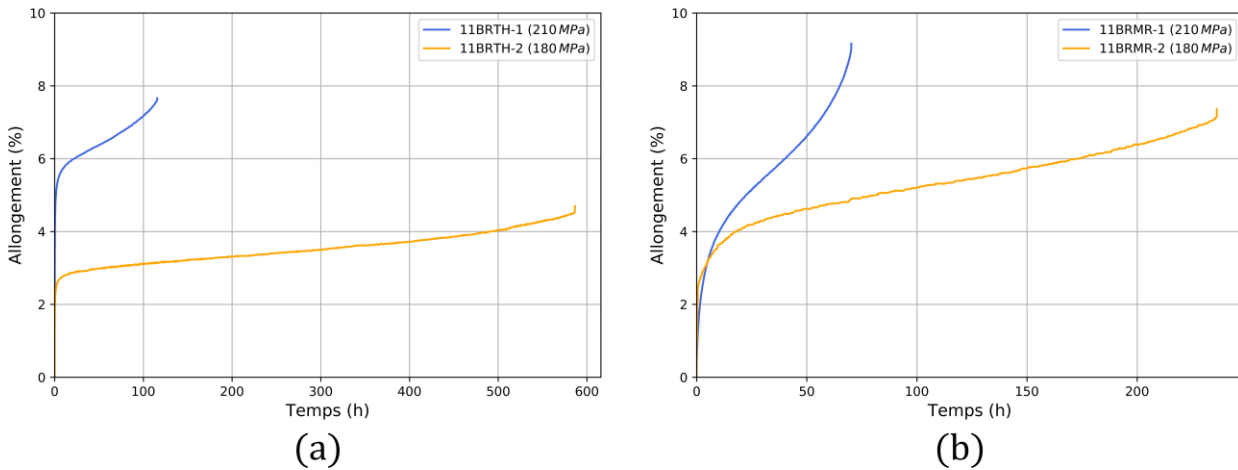


Figure V-6 : Courbes de fluage à 650°C de l'état de référence ferritique 11BRTH (a) et de martensitique revenu 11BRMR (b) pour des chargements de 210 et 180 MPa.

Référence	σ (MPa)	T_r (h)	A_r (%)	$t_{Début II}$ (h)	$t_{Fin II}$ (h)	Vitesse II ($10^{-6} h^{-1}$)	$A_{Début II}$ (%)	$A_{Fin II}$ (%)
11BRTH-1	210	116	7,66	8	112	155,67	5,68	7,50
11BRTH-2	180	586	4,70	19	580	24,30	2,86	4,47
11BRMR-1	210	70	9,16	10	65	664,3	4,01	8,04
11BRMR-2	180	236	7,41	20	233	123,3	4,08	7,02

Tableau V-4 : Caractéristiques de fluage à 650°C (voir §II.5.2.) de l'état martensitique revenu 11BRMR pour des chargements de 210 et 180 MPa. Le rappel de l'état ferritique de référence 11BRTH.

Il apparaît clairement que le fluage de l'état martensitique revenu présente des propriétés bien moins intéressantes. La vitesse de fluage est multipliée par cinq en comparaison de l'état de référence ferritique. Les temps à rupture sont quant à eux divisés par deux. Par ailleurs, l'allongement à rupture est plus important pour les états martensitiques.

Par définition, la microstructure très fine de la martensite est très éloignée des caractéristiques idéales pour le fluage. Pourtant ce genre de structures est très utilisée dans le cadre du fluage de certains grade d'acier (Chapitre I).

V.2.5. Conséquences de la mise en forme par laminage

La gamme de mise en forme des matériaux ODS nécessite une déformation à froid en vue de l'obtention du produit final. Au Chapitre I, il a été rappelé que l'intérêt des nuances martensitiques est de présenter une très bonne aptitude à la mise en forme, du fait du changement de phases. La Figure V-7 et le Tableau V-5 présente les caractéristiques de fluage de la nuance 12Cr ODS laminée comparées à celles de l'état de référence.

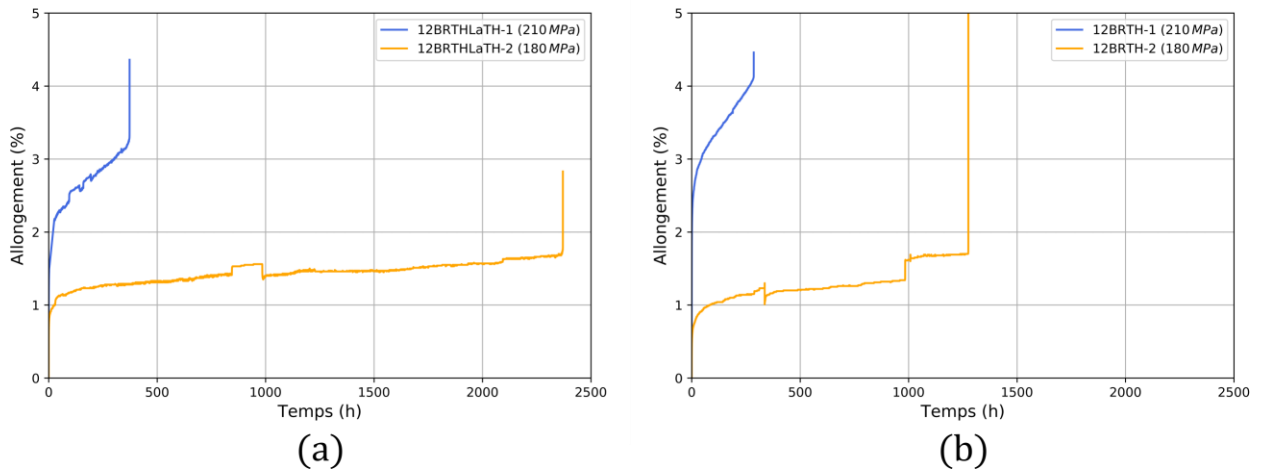


Figure V-7 : Courbes de fluage à 650°C de l'état laminé 12BRTHLaTH (a) et de référence 12BRTH (b) pour des chargements de 210 et 180 MPa.

Référence	σ (MPa)	T_r (h)	A_r (%)	$t_{Début II}$ (h)	$t_{Fin II}$ (h)	Vitesse II ($10^{-6} h^{-1}$)	$A_{Début II}$ (%)	$A_{Fin II}$ (%)
12BRTH-1	210	286	4,61	30	284	43,8	2,88	4,10
12BRTH-2	180	1275	2,74	59	1273	8,86	0,96	1,62
12BRTHLaTH-1	210	373	4,36	35	370	27,9	2,21	3,24
12BRTHLaTH-2	180	2371	2,83	220	2365	1,76	1,25	1,7

Tableau V-5 : Caractéristiques de fluage à 650°C (voir §II.5.2.) de l'état laminée 12BRTHLaTH pour des chargements de 210 et 180 MPa. Le rappel de l'états ferritique de référence 12BRTH est fourni.

L'état laminé présente des caractéristiques de fluage meilleures que l'état de référence. En particulier, les vitesses de fluage secondaire sont fortement diminuées pour l'état laminé et cela pour les deux chargements (210 et 180 MPa). Les allongements à rupture ou en fin de régime secondaire présentent des valeurs très similaires pour les deux états sans permettre de dégager une tendance claire comme c'est le cas pour les vitesses de fluage. Enfin, les temps à rupture sont augmentés pour l'état laminé, ce qui est parfaitement cohérent avec la diminution de la vitesse de fluage. Par conséquent, l'état laminé suit une loi de Norton bien distincte de l'état de référence.

V.3. MECANISMES MIS EN JEU

Le §V.2. a permis de montrer les effets des traitements thermiques, de l'état métallurgique et du traitement mécanique des nuances par rapport à leur état considéré comme de référence. A présent, l'objectif est d'identifier les différences microstructurales qui pourraient être à l'origine des variations de propriétés de fluage. En effet, les différents états métallurgiques, vieilli, trempé ou laminé, ont montré des différences de propriétés de fluage par rapport aux états ferritique de référence. A partir des mécanismes de durcissement en fluage détaillés au §I.4.3. et en s'appuyant sur les résultats expérimentaux du §V.2., l'objectif est à présent de déceler les éléments microstructuraux susceptibles d'améliorer les propriétés de fluage.

V.3.1. Renforcements microstructuraux

Le premier aspect évoqué est l'effet de la solution solide. Le Chapitre II. précise les conditions d'élaboration pour chacune des nuances. Il y est détaillé que la composition chimique est très similaire pour l'intégralité des nuances, seule la quantité de chrome varie. La teneur en chrome évolue sur l'intervalle de 10 à 12%*m Cr* pour les nuances fluées. Le tungstène est par ailleurs l'élément le plus durcissant du point de vue de la solution solide [52,54,55,156]. Le tungstène possède cette caractéristique durcissante car son rayon atomique est important, lequel génère une contrainte interne gênant le mouvement des dislocations. Or, l'ensemble des nuances de cette étude comporte le même inventaire de tungstène. Respectivement, les nuances 10 et 12Cr ODS ont une teneur en tungstène de 0,88 et 0,87%*m W*. L'effet de la solution solide serait alors uniquement dépendant de la teneur en chrome. Cette dernière hypothèse est difficilement soutenable, les propriétés des trois nuances n'étant pas corrélées à leur teneur en chrome. Ainsi, la solution solide peut difficilement expliquer les différences observées entre les nuances.

Le second aspect susceptible d'affecter grandement les propriétés de fluage est l'évolution de la taille de grains entre les différents états. Une évolution significative de la taille de grains peut affecter la diffusion des espèces chimiques et modifier la vitesse de fluage. Le Tableau V-6 regroupe les tailles de grains mesurées à partir des cartographies EBSD de dimensions 100 * 50 μm^2 . La surface moyenne des grains est mesurée tout comme la taille des intercepts parallèles et transverses à la direction de filage pour tenir compte de l'anisotropie. Pour l'ensemble des états flués, l'anisotropie morphologique des grains est modérée voire inexistante. La taille des grains est très similaire pour l'ensemble des états de référence 10-11-12BRTH. Son évolution suivant le vieillissement thermique reste très modérée pour les états 10-12BRTTS. La taille de grains ne semble donc pas être un facteur prépondérant pour expliquer les différences de comportements en fluage observées.

	10BRTH	11BRTH	12BRTH	10BRTTS	12BRTTS	11BRMR	12BRTHLaTH
$\overline{Surface} (\mu m^2)$	1,12	1,30	1,10	1,20	0,96	0,51	0,90
$\overline{L}_{longitudinal}^{Intercept} (\mu m)$	0,79	0,84	0,75	0,65	0,73	0,51	0,76
$\overline{L}_{transverse}^{Intercept} (\mu m)$	0,89	0,90	0,70	0,81	0,67	0,52	0,74

Tableau V-6 : Surface et taille de grains des états flués obtenue par la méthode des intercepts dans le sens longitudinal (direction de filage) et transverse.

Cette conclusion est cohérente avec l'état de l'art qui privilégie une contribution du fluage dislocationnel plutôt que diffusionnel. La contribution du fluage dislocationnel est dominante pour les contraintes appliquées voisines de la limite d'élasticité. A $650^\circ C$ la limite d'élasticité d'un acier ODS 9%*m Cr* est aux alentours de 250 – 300 *MPa* [18]. Cela signifie que le fluage dislocationnel est particulièrement actif pour la charge à 210 *MPa*. En revanche pour la charge à 150 *MPa* il n'est pas à exclure une contribution diffusive.

Pour appuyer la constatation que le fluage secondaire semble davantage dislocationnel, l'exposant de la contrainte de la loi de Norton est calculé pour l'état 10BRTH pour lequel trois niveaux de charges différentes sont exploités. La dépendance de la vitesse de fluage à la contrainte appliquée est décrite par une loi puissance dont l'exposant est comparé à la bibliographie (Figure I-29). Il apparaît ainsi que cette nuance est sollicitée dans le domaine de fluage dislocationnel avec un exposant de contrainte de 22,8 comme le montre la Figure V-8. Cette valeur d'exposant de la contrainte est cohérente avec la bibliographie des aciers ODS martensitiques [18]. Néanmoins, elle se situe parmi les valeurs les plus basses. Comme énoncé précédemment à faible charge (150 *MPa*), une contribution diffusive n'est pas à exclure. Les aciers ODS ferritiques présentent quant à eux des valeurs d'exposant de la contrainte généralement plus élevées [9,129].

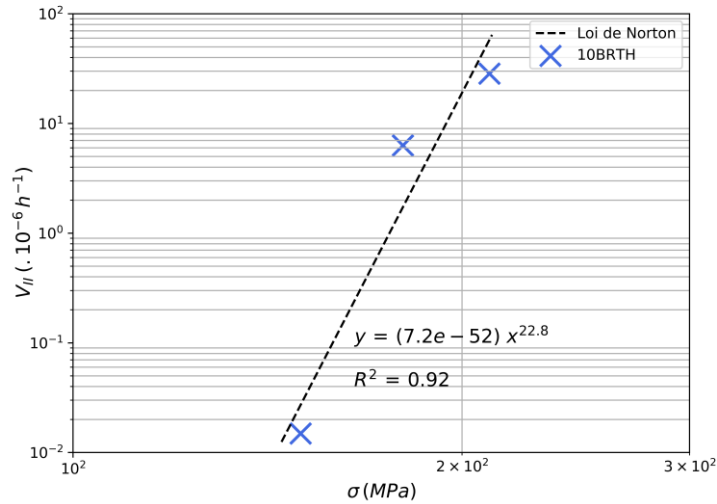


Figure V-8 : Graphique de Norton pour l'état de référence 10BRTH, obtenu pour des essais à 650°C.

Compte tenu du phénomène de fluage dislocationnel et étant donnée la présence de nano-renforts au sein des matériaux ODS, leur contribution au durcissement paraît être prédominante. Ce durcissement est régi par la contrainte d'Orowan (§I.4.3.).

$$\tau_{Or} = \alpha \frac{\mu b}{L} \quad (V-2)$$

Avec :

- α : une constante géométrique du matériau ;
- μ : le module de cisaillement ;
- b : le vecteur de Burgers ;
- L : la distance inter-particules.

De façon à prendre en compte l'effet des nano-précipités, il est nécessaire de rapporter la distance inter-particules aux paramètres obtenues à partir des mesures SAXS de la nano-précipitation. Ainsi, pour une quantité donnée de Y_2O_3 et d' TiH_2 , plus la densité N de nano-précipités sera importante et plus le rayon moyen en nombre r_{nb} (ou en volume r_v) sera faible et plus la distance inter-précipités L sera faible. Par conséquent, la contrainte de durcissement d'Orowan sera d'autant plus importante que N sera important et r_{nb} faible. Ces deux paramètres seront employés pour comparer les nuances et états métallurgiques. En effet, l'ensemble des matériaux ont été élaborés avec les mêmes conditions de broyage et les mêmes quantités de Y_2O_3 et d' TiH_2 . Une estimation d'un indicateur de la contrainte d'Orowan est détaillé à l'annexe VII.7..

Le Tableau V-7 récapitule les principales caractéristiques de la nano-précipitation pour l'ensemble des états flués. En complément, l'annexe VII.1. fournit les courbes de diffusion des états de références (donc des états flués) et les distributions des particules en volume.

	10BRTH	11BRTH	12BRTH	10BRTTS	12BRTTS	12BRTHLaTH	11BRMR
r_{nb} nm	1,10	1,12	1,07	1,08	1,14	1,15	1,13
$N \cdot 10^{23} m^{-3}$	3,57	2,54	3,31	3,08	2,38	2,90	2,48

Tableau V-7 : Caractéristiques de la nano-précipitation des états flués. Rayon moyen et densité volumique.

Concernant les états de référence, les caractéristiques de distribution des nano-oxydes sont très similaires pour les états 10BRTH et 12BRTH mais elles présentent un tout autre aspect pour l'état 11BRTH. Le rayon moyen n'est certes que très peu affecté entre les trois états mais la densité de particules est fortement abaissée pour cet état 11BRTH.

V.3.2. Discussion

Le lien entre les propriétés de fluage et les données de la nano-précipitation est présenté par la Figure V-9. La Figure V-9 (a) et la Figure V-9 (b) présentent l'évolution des propriétés de fluage (pour 210 MPa) suivant la densité des nano-précipités.

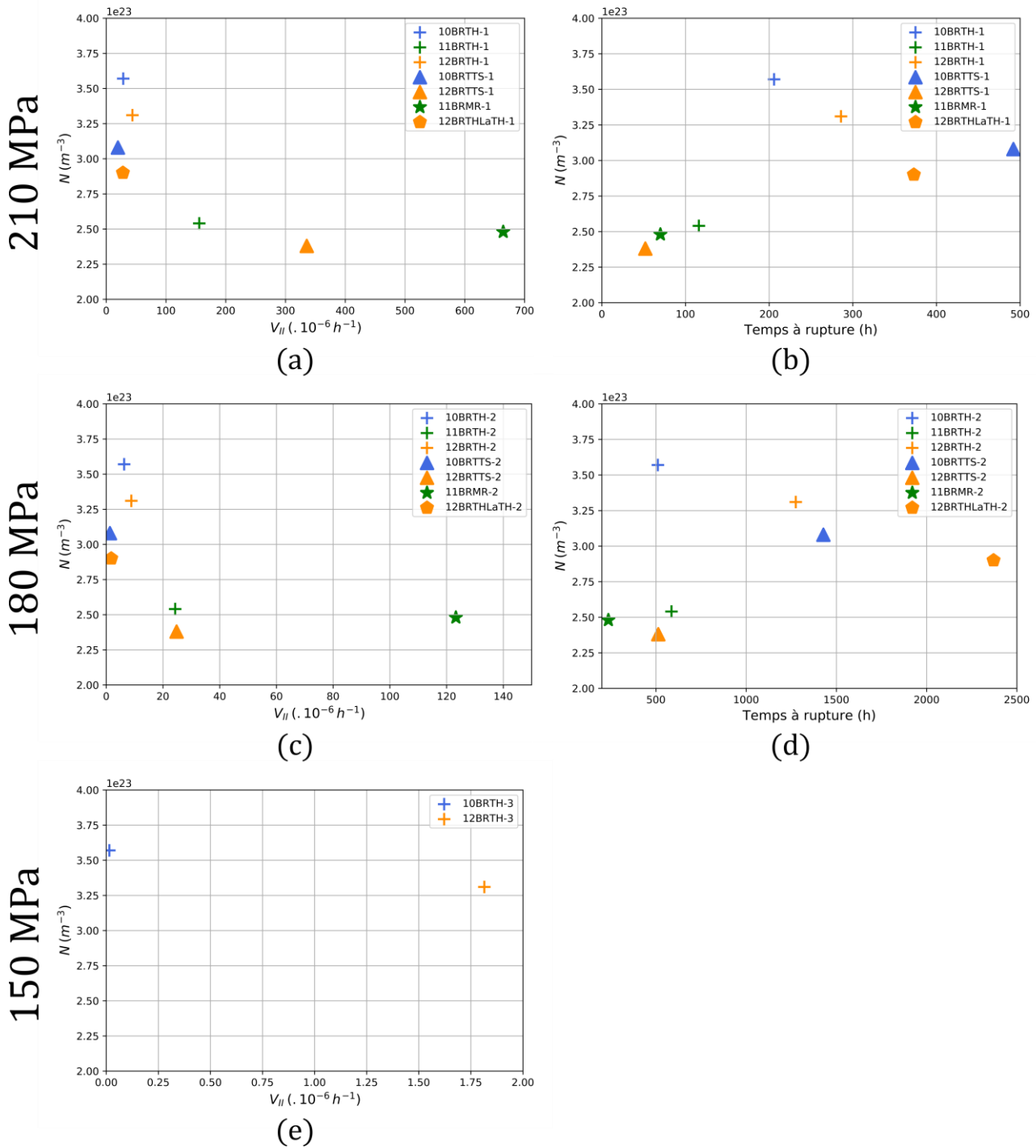


Figure V-9 : Densité des nano-précipités selon la vitesse de fluage secondaire et le temps à rupture des essais de fluage à $650^{\circ}C$ et 210 MPa (a) (b), 180 MPa (c) (d) et 150 MPa (e) des états 10-11-12BRTH, 10-12BRTTS, 11BRMR et 12BRTHLaTH.

La corrélation entre la distribution de la nano-précipitation et la vitesse de fluage secondaire est très facilement observable sur la Figure V-9 (a). Elle montre que lorsque la densité des nano-précipités N augmente la vitesse de fluage diminue. L'état 11BRTH présente une densité bien plus faible, et par conséquent, l'essai 11BRTH-1 présente une vitesse de fluage plus importante que les deux autres nuances. Les deux autres états 10BRTH-1 et 12BRTH-1 ont des vitesses de fluage du même ordre de grandeur. Cette observation pour le chargement de 210 MPa, est également vérifiée pour les deux

autres chargements de 180 et 150 MPa (Figure V-9 (c) et (e)). Concernant l'analyse des essais 10BRTTH-3 et 12BRTTH-3 à 150 MPa, l'écart de vitesse de fluage est plus marqué que pour les autres charges (Tableau V-2). Il s'agit probablement d'un artefact de mesure du fait que l'essai 12BRTTH-3 a été interrompu. En effet, la valeur de la vitesse de fluage secondaire n'est pas obtenue sur l'intégralité du pallier de régime secondaire mais sur une portion réduite du fait de l'interruption de l'essai. Aussi, une contribution diffusif peut aussi être une explication. Il faudrait pour cela disposer du ratio contrainte de chargement sur la limite élastique à 650°C afin de classer les nuances et de conclure sur un effet diffusif plus important sur l'une ou l'autre des nuances. La contribution diffusif se manifeste plus fortement à plus basse contrainte donc lorsque ce ratio diminue.

A propos du temps à rupture (Figure V-9 (b) et Figure V-9 (d)), il ne semble pas qu'une hiérarchie puisse être dégagée en fonction de la densité des nano-précipités N . Cette constatation n'est pas surprenante car contrairement à la vitesse de fluage secondaire qui est régie par le mouvement des dislocations, et donc clairement liée à la nano-précipitation, le temps à rupture est la conséquence d'un endommagement qui implique d'autres éléments de la microstructure. Le temps à rupture est en particulier lié à la répartition statistique des défauts, non disponible dans les caractérisations qui ont été menées ici.

Le temps à rupture des états vieillis 10 et 12BRTTS montre une toute autre hiérarchie que pour les états de référence (Tableau V-3). L'accélération du fluage secondaire est fortement marquée pour les essais de l'état 12BRTTS (voir §V.2.3.). Cette fois ci, la densité des nano-précipités N (Tableau V-7) ne permet pas de dégager une explication claire à cette accélération. En effet, les mesures de SAXS et les observations MET (Chapitre IV. et annexe VII.6.) de la nano-précipitation ne révèlent pas une évolution très significative sur les états vieillis. La nano-précipitation ne semble donc pas être responsable de cette accélération du fluage secondaire, la Figure V-9 permet également d'accéder à cette constatation. L'analyse de la microstructure des nuances vieillis sera présentée au §V.3. pour tenter d'expliquer ce comportement en fluage.

L'état flué 11BRMR (martensite revenue) présente des propriétés de fluage en deçà de l'état de référence 11BRTTH. Notamment, la vitesse de fluage est très importante (Figure V-9 et Tableau V-4). Cette accélération se produit en dépit d'une nano-précipitation qui est stable par rapport à l'état de référence (Tableau V-7), les densités des nano-précipités étant comparables. En référence à l'étude du fluage des aciers martensitiques conventionnels non ODS, l'obtention d'une martensite très fine et la stabilité de cette finesse sont bénéfiques lors du fluage (§I.4.3.). En effet, l'état martensitique est de par la présence de martensite davantage chargé en dislocations. Ces dislocations interagissent et jouent le rôle de freins lors du fluage dislocationnel (§I.4.3.).

Il pourrait être intéressant d'étudier la taille des grains austénitiques parents dans les ODS, puisque la finesse de la martensite dépend, en général, de la taille de ces grains austénitiques [157,158] mais aussi de la diffusion du carbone. Dans le cas d'un ODS martensitique revenu, la taille des grains austénitiques parents est sans doute relativement faible et par conséquent la martensite devrait être très fine. Pour nos nuances ODS la martensite obtenue et caractérisée au Chapitre III. ne présente

que très rarement des lattes ([annexe VII.1.](#)). Le revenu effectué sur les matériaux de cette thèse est peut-être trop important et ne permet pas de conserver une densité de dislocations suffisamment importante. Enfin, ce comportement des nuances martensitiques a déjà été observé par Ukai [35]. L'accélération du fluage secondaire a alors été attribuée au glissement des joints de grains très nombreux du fait de la formation de la martensite, et qui sont d'autant plus actifs que la microstructure est fine.

L'état 12BRTHLaTH, laminé, compte parmi les états qui présentent les meilleures propriétés de fluage de cette étude, aussi bien en termes de vitesse de fluage secondaire que de temps à rupture. Cet état déformé à froid montre un temps à rupture doublé par rapport à la référence non déformée ([Tableau V-5](#)) dans le cas du chargement de 180 MPa. Le temps à rupture de l'essai 12BRTHLaTH-2 est de 2371 h contre 1275 h pour l'essai de référence 12BRTH-2. Les données de nano-précipitation pour cet état déformé sont proches de celles de sa référence, avec une légère augmentation de la taille pour l'état déformé qui se traduit par une diminution de la densité des nano-précipités ([Figure V-9](#) et [Tableau V-7](#)). Cette observation écarte donc un effet du durcissement d'Orowan plus important que pour l'état de référence. Du point de vue de la microstructure, les données du [Tableau V-6](#) ne montrent pas un grossissement des grains susceptible de réduire la possible part de fluage diffusif à faible contrainte. Au contraire, il semble qu'en moyenne les grains deviennent davantage équiaxes et plus petits, conséquence de la déformation suivie du traitement thermique au-delà du changement de phases. Cela semble montrer qu'aux deux charges considérées (les deux plus importantes de cette thèse) le mécanisme soit, comme déjà énoncé pour ces charges, davantage dislocationnel que diffusif. Il faut rappeler que la microstructure affectée par le changement de phases ne représente que la moitié de la microstructure totale ([Chapitre III.](#)). C'est pourquoi, la quantité de dislocations emmagasinée dans la partie qui ne change pas de phases est susceptible de rester importante. La possibilité d'ancrer les dislocations sur les nano-précipités est, du fait de l'augmentation de la quantité de dislocations liée à la déformation à froid, plus importante que dans l'état de référence. De plus, cette quantité croissante de dislocations génère un durcissement type « arbre de la forêt » ([I.4.3.](#)) supplémentaire en comparaison de l'état de référence. Pour étayer cette option et en l'absence de la constatation de la variation d'autres paramètres microstructuraux, il serait nécessaire d'approfondir les observations afin d'estimer la densité de dislocations sur les deux éprouvettes. Cette dernière est possiblement plus importante dans l'état laminé même si son niveau de déformation reste relativement faible (déformation logarithmique totale de 40%).

V.3.3. Endommagement : observations *post mortem*

L'analyse des faciès de rupture des éprouvettes de fluage permet d'illustrer pour chacune des charges (210, 180 et 150 MPa) deux mêmes observations. La [Figure V-10](#) présente ces observations pour la nuance 10BRTH.

- Les faciès présentent deux domaines. Le premier est plan et possède une rugosité très importante, il s'oriente perpendiculairement à la direction de sollicitation. Le second est orienté à environ 45° de cette direction de sollicitation et montre une rugosité beaucoup plus faible. Il semble que le premier domaine corresponde à la zone d'amorçage de la rupture intergranulaire sur de nombreux sites qui coalescent jusqu'à la seconde zone à 45° qui présente une rupture plus ductile en cisaillement. Sur la fin de l'essai, on quitte le domaine de fluage car la déformation s'accélère, et provoque une diminution de la section de l'éprouvette. Ces deux zones sont visibles sur les observations transverses de la [Figure V-10](#).

La présence de ces deux domaines a été observée dans le cadre d'autres travaux [18,129]. Il faut cependant noter que la zone occupée par la rupture à 45° au sein de la section de l'éprouvette est plus importante dans ces dernières études [18,129].

- L'analyse du diamètre des éprouvettes après fluage montre que, quelle que soit la charge, la striction reste extrêmement faible. Le diamètre nominal des éprouvette avant fluage est de 4 mm et après fluage, à proximité du faciès ce diamètre reste supérieur à $3,8\text{ mm}$, ce qui fournit un rapport de striction de l'ordre de $\frac{S-S_0}{S_0} = 0,05$. Cette observation est parfaitement cohérente avec les allongements à rupture et les allongements en fin de régime secondaire très faibles pour les nuances ODS. A titre de comparaison, pour un chargement similaire (210 MPa , 650°C), un acier 9Cr-1Mo atteint des niveaux de déformation de l'ordre de 10% en fin de régime secondaire et de plusieurs dizaines de pourcents à la rupture [79]. Pour les aciers ODS de cette étude la déformation en fin de régime secondaire n'excède pas les 5% et la déformation à rupture ne dépasse pas 10%.

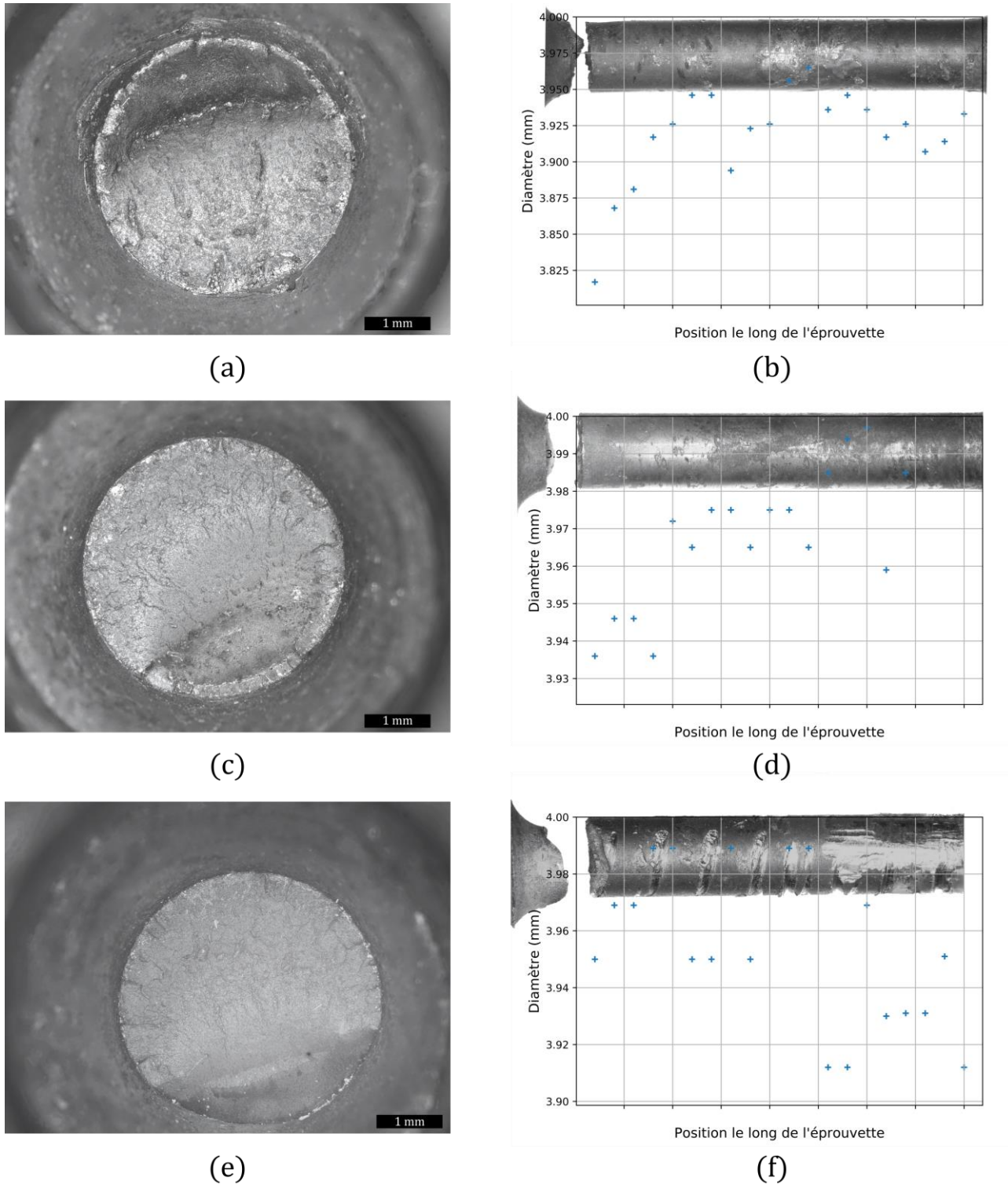


Figure V-10 : Observations macroscopiques des faciès de rupture et analyse de la striction des éprouvettes de l'état 10BRTH sous le chargement de 210 MPa (a) (b), 180 MPa (c) (d) et 150 MPa (e) (f). Les marques visibles sur l'éprouvette rompue de la figure (f) sont des marques relatives au démontage de l'éprouvette bloquée dans les mors.

En considérant l'absence de fluage tertiaire (Figure V-4) observée pour les éprouvettes de la Figure V-10, la coalescence de cavités conduisant à la rupture dans le domaine orthogonal à la sollicitation est probablement très rapide. Le matériau initial présente probablement une quantité de défauts microstructuraux (porosités, inclusions fragiles, hétérogénéités chimiques, défauts de surface)

importante. Ces défauts constituent sans doute des sites de germination des cavités qui croissent sous l'effet des déformations plastiques. Finalement la coalescence de ces cavités forme des fissures macroscopiques qui se propagent ensuite rapidement et conduisent à la rupture

Les mêmes faciès de ruptures sont observés pour les autres nuances fluées à l'état ferritique.

Pour éclairer ce mécanisme certaines éprouvettes fluées ont été étudiées sur une coupe longitudinale à proximité du faciès. La Figure V-11 (b) présente des microscopies à proximité immédiate du faciès ici horizontal.

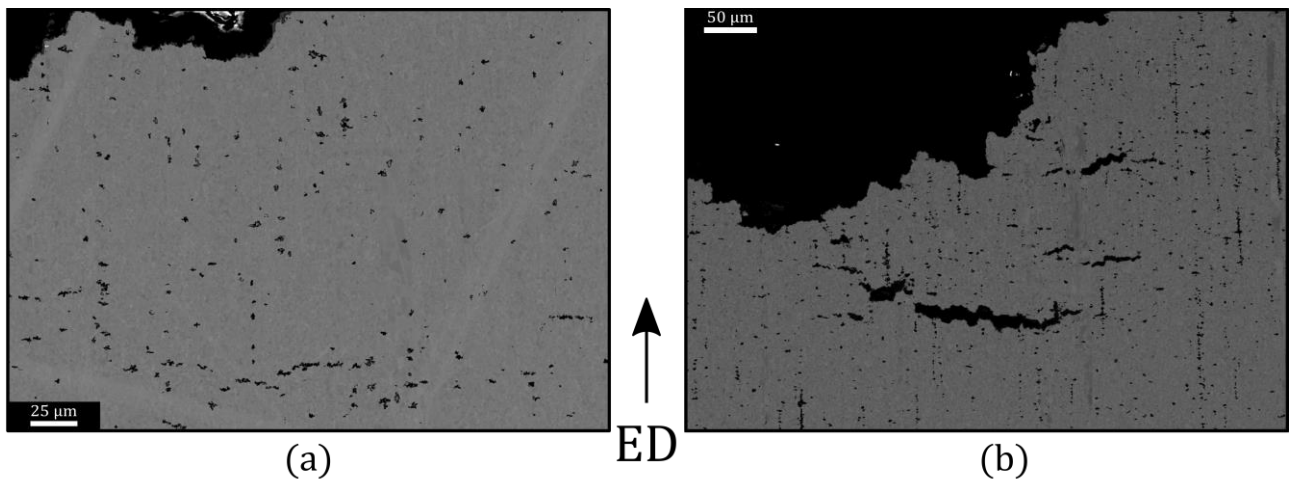


Figure V-11 : Clichés MEB à cœur des éprouvettes fluées à 650°C sous la charge de 210 MPa pour l'état de référence 12BRTH-1 (a) et l'état vieilli 12BRTTS-1 (b).

Bien que le grandissement ne soit pas le même sur ces deux figures, elles illustrent la différence de comportement du matériau préalablement vieilli. La coalescence des cavités dans le sens long semble plus importante sur l'état vieilli que sur l'état de référence. Pour l'état vieilli et flué à la charge de 210 MPa (Figure V-11 (b)), le nombre de fissures secondaires, parallèles au faciès, est lui aussi beaucoup plus important, leur taille est aussi plus importante.

La Figure V-12 comparant les deux nuances vieilles, ne montre pas autant de cavités pour la nuance 10Cr ODS que pour la nuance 12Cr ODS. La détérioration de l'état vieilli en comparaison de l'état de référence est plus importante pour la nuance 12Cr ODS que pour la nuance 10Cr ODS puisque la diminution du temps à rupture est plus forte et surtout, une accélération du fluage secondaire très prononcée pour l'état 12BRTTS est constatée. Ceci est cohérent avec une moindre densité de cavités et une coalescence moins marquée pour cette nuance 10Cr ODS.

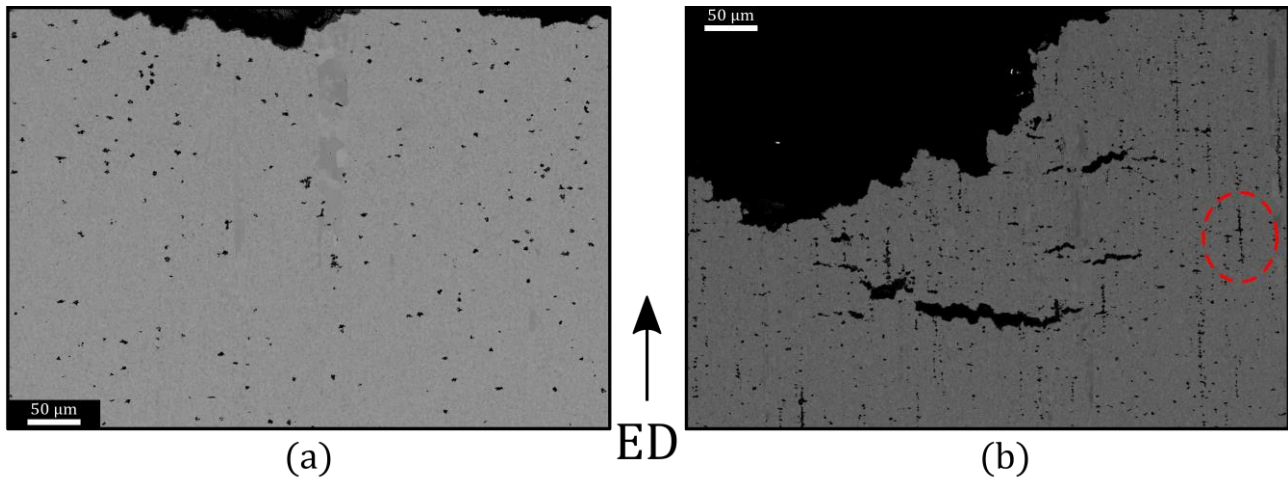


Figure V-12 : Clichés MEB à cœur des éprouvettes fluées à 650°C sous la charge de 210 MPa pour les états vieillis 10BRTTS-1 (a) et l'état vieilli 12BRTTS-1 (b).

la **Figure V-13** compare les éprouvettes de la même nuance 10BRTH sollicitée sous deux contraintes différentes de 210 MPa et 150 MPa . Il apparaît clairement un plus grand nombre de cavités dans l'éprouvette 10BRTH-1 (210 MPa) que dans l'éprouvette 10BRTH-3 (150 MPa).

La germination de cavités est donc davantage prononcée pour les fortes charges que pour les plus faibles. De même, pour l'essai à 210 MPa , un grand nombre de fissures secondaires est visible ce qui peut être la conséquence d'une germination de cavités plus prononcée ou plus précoce pour les fortes charges. En ce qui concerne les propriétés macroscopiques de fluage, cette germination plus intense est cohérente avec une accélération de la vitesse de fluage secondaire et une diminution du temps à rupture. A quantité de défauts identique au démarrage de l'essai, les fortes charges ont apparemment tendance à promouvoir la germination et la croissance des cavités, et ainsi faciliter leur coalescence sous forme de fissures macroscopiques. Cet effet de contrainte appliquée a déjà été observé par Salmon-Legagneur [129].

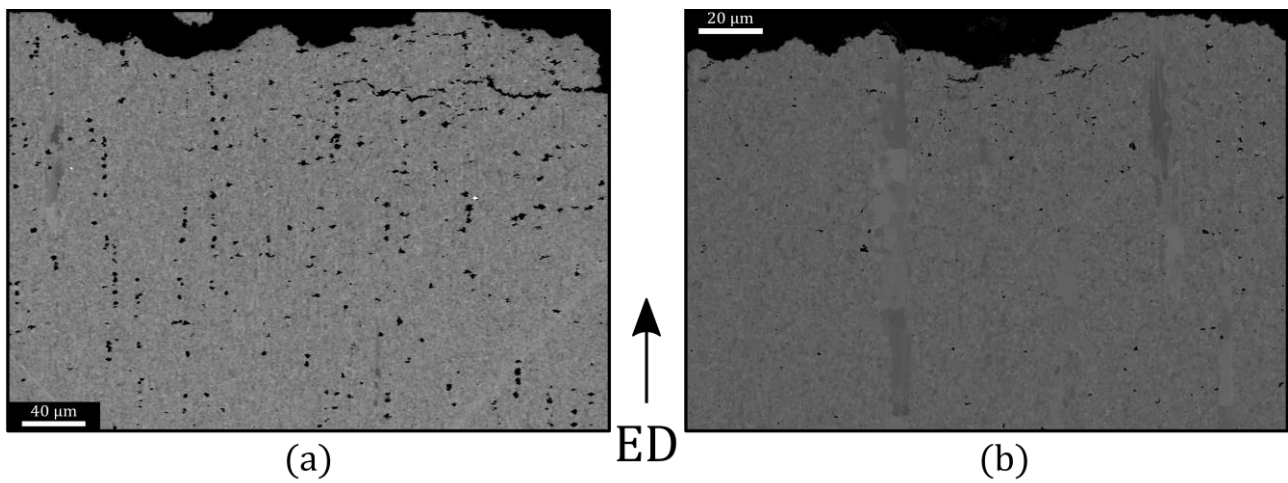


Figure V-13 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés à proximité du faciès et sur l'axe de révolution des éprouvettes fluées à 650°C , 10BRTH-1 à 210 MPa (a) et 10BRTH-3 à 180 MPa (b).

La Figure V-14 montre à proximité du faciès de rupture, une fissure intergranulaire de coalescence entre deux cavités (à gauche de la fissure et à droite car la lèvres est plus épaisse). La fissure se propage manifestement de manière intergranulaire et n'est pas affectée par la nature des joints de grains rencontrés, notamment en termes de désorientation. En effet, la fissure s'est propagée d'une part, au sein de la microstructure élémentaire de grains $\langle 110 \rangle \parallel ED$ de la ferrite non transformée (joints faiblement désorientés) et d'autre part, dans la microstructure élémentaire de grains d'orientations aléatoires (joints fortement désorientés) issue de la fraction de matériau qui change de phases.

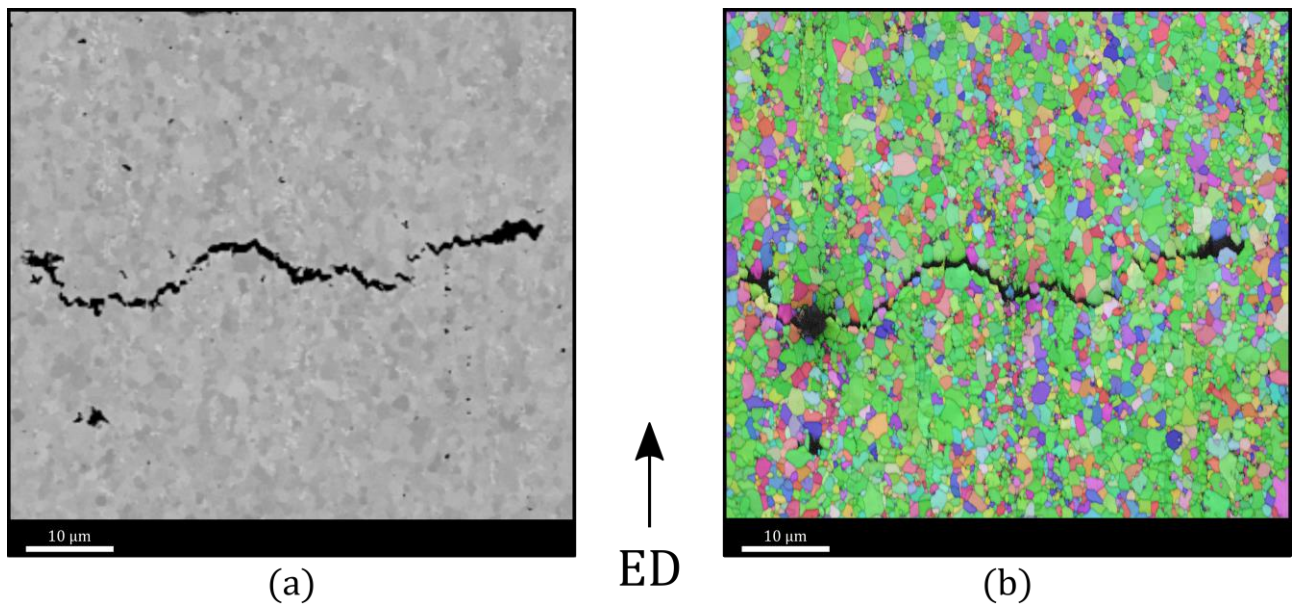


Figure V-14 : Observation MEB en électrons rétrodiffusés (a) et cartographie EBSD (b) de l'éprouvette polie 10BRTTS-1.

Il faut aussi noter que cette propagation de la fissure ne semble générer que très peu de plasticité au sein des grains voisins. Cette coalescence apparaît donc essentiellement fragile ce qui est cohérent avec l'absence de fluage tertiaire de cette éprouvette.

En résumé, selon la charge et les conditions de vieillissement thermique, la densité des sites de germination varie très significativement. Pour une même nuance, les fortes charges ont tendance à accroître la germination des cavités. La plasticité des aciers ODS étant très faible la phase de croissance des cavités semble très limitée et leur taille apparaît assez homogène au sein d'une même éprouvette. Ensuite, la coalescence entre ces cavités se développe en de multiple sites. L'existence de fissures secondaires parallèles au faciès montre que la coalescence est importante au moment de la rupture. Pour cette étude, les éprouvettes sont sollicitées selon la direction de filage, la coalescence selon le sens long semble même précéder la coalescence dans la direction transverse laquelle est responsable de la rupture (Figure V-12 (b) zone en rouge).

De manière générale, les sites de germination sont alignés selon la direction de filage et pourraient correspondre aux bordures des domaines de microstructures élémentaires détaillés au §III.3.1. ou aux anciennes frontières des grains de poudre (Prior Particle Boundaries). Cette constatation est

fréquente sur les aciers ODS [159,160]. Les hétérogénéités microstructurales à l'origine de ces cavités méritent donc d'être identifiées. Malheureusement, dans le cadre de cette étude l'obtention tardive des éprouvettes fluées n'a pas permis de pousser plus loin les caractérisations microstructurales. Néanmoins, quelques pistes d'explication sont proposées ci-dessous.

La **Figure V-15** présentent les cartographies de microsonde de Castaing des états 10BRTTS et 12BRTTS (équivalent aux matériaux avant la sollicitation de fluage).

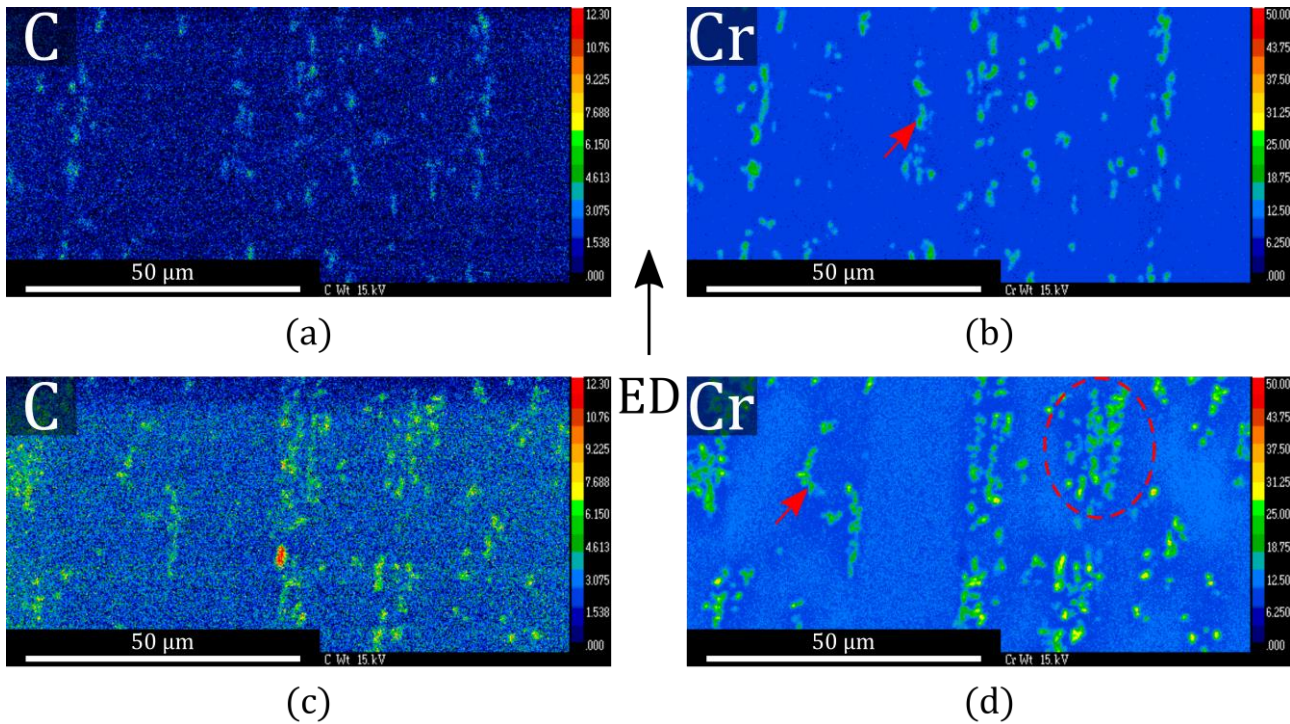


Figure V-15 : Cartographies quantitatives de microsonde de Castaing pour les éléments carbone et chrome des nuances 10BRTTS (a) (b) et 12BRTTS (c) (d).

Pour les deux nuances vieilles 10 et 12Cr ODS, la présence de carbures de chrome est constatée (flèche rouge sur la **Figure V-15**). La différence majeure entre les deux nuances est la taille des domaines de carbures bien plus importante pour la nuance 12Cr ODS (zone entourée en rouge sur la **Figure V-15** (d)). Sur cette nuance des domaines très longs et larges (jusqu'à 20 μm) sont observés. Les cavités de la **Figure V-12** (b) pourraient coïncider avec les domaines de carbures de chrome constatés sur les cartographies de microsonde (**Figure V-15** (c) et (d)). La contribution des carbures de chrome n'est pas établie mais pourrait affaiblir le matériau en favorisant la germination des cavités d'endommagement le long des joints de grains [28].

Par ailleurs, il faut noter que l'apparition d'une rupture rapide dans un plan perpendiculaire à la direction de sollicitation peut être prématurée à cause de l'usinage des éprouvettes qui peut générer des sites de germination sur les surfaces usinées. La **Figure V-16** montre une fissure initiée à la surface usinée de l'éprouvette de l'essai 10BRTTS-1. Ainsi, comme le suspectait Salmon-Legagneur [129], l'usinage des éprouvettes même entoïlées peut produire des défauts localisés en surface et qui viennent fragiliser l'éprouvette.

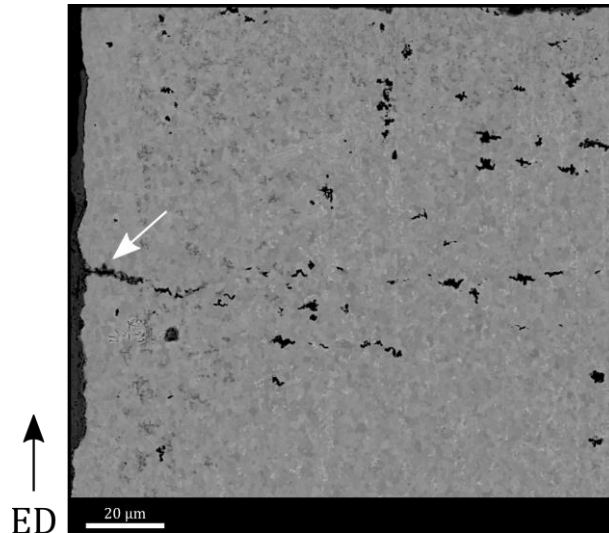


Figure V-16 : Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'une fissure initiée à la surface usinée de l'éprouvette issue de l'essai 10BRTTS-1.

Quelle que soit l'origine des sites de germination de cavités, il faut noter qu'ils sont moins pénalisants pour les contraintes les plus faibles. Ces plus faibles contraintes sont précisément celles visées pour l'application des tubes de gainage. Dans le même temps, il semble que le vieillissement thermique de la nuance 12Cr ODS ait affecté simultanément la densité de cavité et la coalescence (notamment dans le sens long). Cette coalescence, manifestement intergranulaire sollicite les joints de grains et reste sans doute le facteur le plus limitant des aciers ODS en fluage.

V.4. LES NUANCES A FERRITE NON TRANSFORMEE AU SEIN DE LA BIBLIOGRAPHIE

Les nuances testées dans le cadre de cette thèse peuvent, du fait des conditions expérimentales choisies, être comparées à de nombreux autres matériaux ODS. Les états de référence 10-11-12BRTH sont particulièrement intéressants pour être comparés aux autres travaux car ils présentent un état métallurgique simple : ferritique sans vieillissement. De façon à prendre en compte des données de fluage à des températures proches mais différentes de 650°C , le paramètre de Larson-Miller est donc utilisé. La [Figure V-17](#) présente les résultats d'essais de fluage sur des aciers ODS martensitiques issus de la bibliographie [18,114,161,162] comparés avec ceux obtenus pour les nuances de cette thèse. Il est constaté que nos nuances présentent une pente sur le diagramme de Larson-Miller relativement importante et proche de celle obtenue dans des travaux de Kaito [162] ou de Praud [18]. Toutes les nuances de cette étude fluées à l'état ferritique présentent une allure similaire, la nuance fluée à l'état de martensite revenue montre une pente plus importante qui se traduit par des propriétés plus faibles même aux plus basses contraintes. La nuance 11Cr ODS présente une dégradation importante de ses propriétés de fluage lorsque son état est martensitique.

Le nombre trop limité de niveau de contraintes ne permet pas d'extrapoler les régressions linéaires aux plus faibles valeurs de contrainte. La comparaison à charge fixe montre donc que les nuances de

cette étude ont de bonnes propriétés en fluage mais ne supplantent pas celles des matériaux déjà connus.

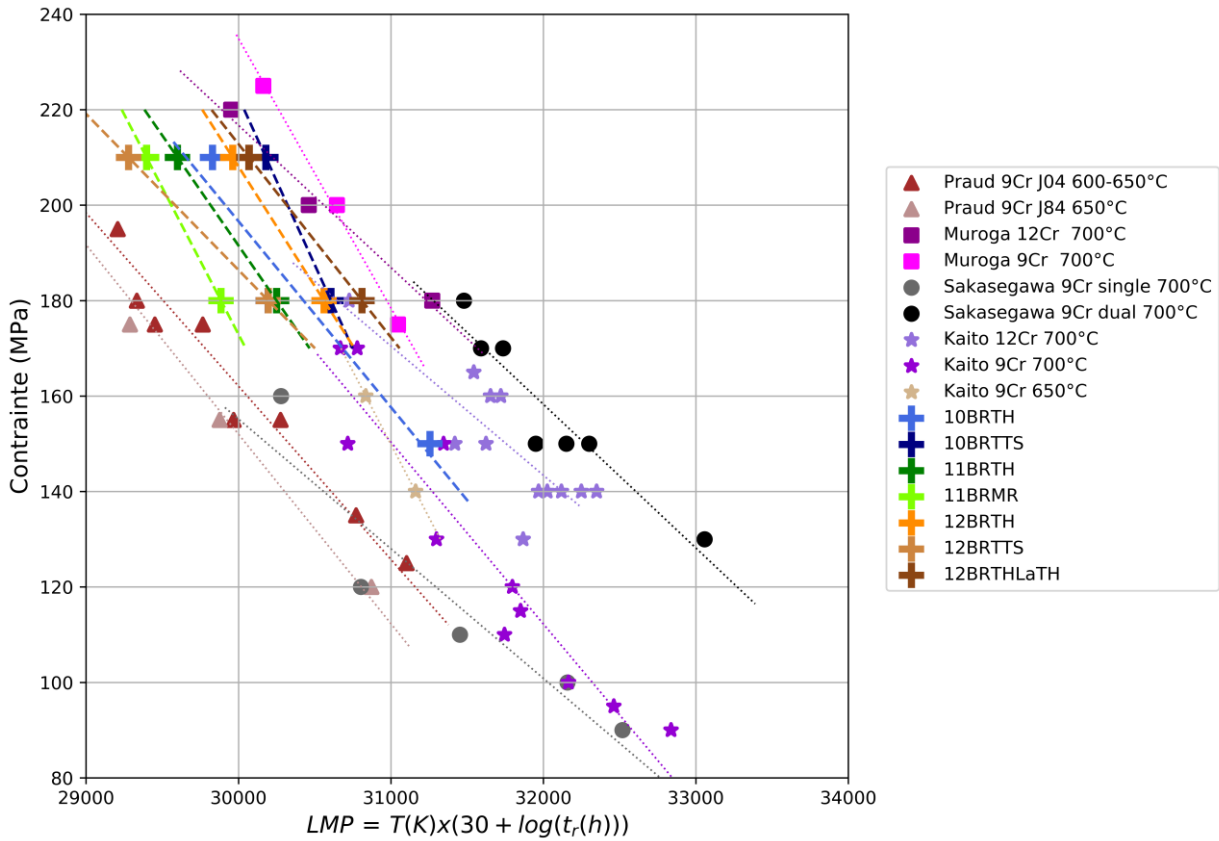


Figure V-17 : Evolution du paramètre de Larson-Miller en fonction du chargement pour les nuances martensitiques étudiées dans la bibliographie [18,114,161,162] et pour les nuances de la présente thèse.

Se pose alors la question de l'intérêt de la ferrite non transformée vis-à-vis des propriétés de fluage. Les travaux de Sakasegawa [161] comparent deux nuances 9%*m Cr* « single phase » et « dual phase », cette dernière comportant de la ferrite non transformée. Cette étude montre que le temps à rupture est repoussé pour la nuance à ferrite non transformée, un millier d'heures pour un chargement important (150 MPa à 700°C), ce qui représente une durée de vie 150 fois plus importante. De la même manière, la comparaison des états de référence 10-11-12BRTH montre que l'état 11BRTH, qui contient le moins de ferrite non transformée, possède aussi les propriétés en fluage les moins performantes. Pour autant, il n'est pas possible d'attribuer la diminution des propriétés de fluage uniquement à la quantité moindre de ferrite non transformée dans cet état. En particulier, le §V.3.1. a montré que l'état de référence 11BRTH présente une distribution de nano-précipités moins efficace pour le durcissement d'Orowan. La baisse du paramètre de Larson-Miller (et donc du temps à rupture) serait donc plutôt le résultat d'une nano-précipitation moins fine. De plus, les travaux de Sakasegawa [161] ne fournissent aucune information sur l'élaboration ou sur la microstructure de la nuance « single phase ». Il est donc très difficile de savoir quelles sont les différences entre les deux nuances qui pourraient expliquer cet écart sur le graphe de Larson-Miller. Les auteurs précisent

uniquement que la quantité d'oxygène en excès est moindre dans la nuance « dual phase », sans quantifier l'écart. Par ailleurs, le [Chapitre IV](#) a montré un lien entre la ferrite non transformée et la nano-précipitation. Pour rappel, la diminution, voir la disparition de la ferrite non transformée, s'accompagne d'une détérioration de la nano-précipitation (grossissement). Il n'est donc pas à exclure qu'une nano-précipitation plus dense et plus fine soit corrélée à la présence de ferrite non transformée. Dans ce cas, les nuances à ferrite non transformée possèdent un durcissement d'Orowan plus important, ce qui améliore, logiquement, les propriétés en fluage.

En résumé, il est très difficile d'attribuer la réduction de la vitesse de fluage des nuances à ferrite non transformée à sa seule présence. En effet, l'existence de la ferrite non transformée est corrélée à d'autres paramètres microstructuraux influant sur le fluage, notamment la nano-précipitation. La modification de la fraction de ferrite non transformée n'ayant pas été possible indépendamment de la microstructure, de la composition chimique et de la nano-précipitation, il n'est pas possible, de discuter simplement l'effet de la fraction de ferrite non transformée. Quels que soient les phénomènes en jeu, il semble que la présence de la phase de ferrite non transformée en proportion importante soit corrélée à de bonnes propriétés en fluage.

CONCLUSION DU CHAPITRE V

Ce chapitre a permis d'étudier trois nuances différentes dans des états métallurgiques et sous des contraintes variées. Au total vingt-et-un essais de fluage ont été réalisés. Les trois nuances ont été testées dans l'état métallurgique de référence, à savoir un état ferritique issu d'un traitement à 1050°C , 1 h après la consolidation par filage. L'effet d'un vieillissement thermique et de la mise en forme (déformation à froid) ainsi que celui de l'état métallurgique martensitique revenu ont été étudiés et analysés vis-à-vis des propriétés de fluage des états de référence. Les principales conclusions suivantes peuvent être retenues :

- En comparaison des références, les nuances à ferrite non transformée élaborées dans cette thèse permettent d'améliorer les propriétés en fluage des nuances ODS martensitiques. Néanmoins, ces nuances restent avec des propriétés en deçà des meilleures nuances à ferrite non transformée japonnaises et donc des meilleures nuances ODS ferritiques.
- Les observations sur quelques essais doublés montrent que la dispersion des résultats n'affecte que modérément la vitesse de fluage secondaire au contraire de ce qui est observé pour le temps à rupture.
- Le calcul de l'exposant de contrainte de la loi de Norton place les nuances ODS (en particulier la nuance 10BRTH) dans le domaine du fluage principalement dislocationnelle dans l'intervalle de contrainte $150 - 210\text{ MPa}$. Ceci semble particulièrement vrai pour les fortes charges, alors que pour la charge à 150 MPa une contribution diffusionnel n'est pas à exclure. Une plus grande variété de niveaux charges serait nécessaire pour appuyer cette conclusion.
- Les états de référence montrent un effet important de la dispersion des nano-oxydes sur la vitesse de fluage secondaire quelle que soit la charge appliquée. Plus la distribution est fine moins la vitesse de fluage est importante. En revanche, ce même effet est difficilement décelable sur les temps à rupture. Il est probable qu'une analyse statistique s'impose pour dégager une tendance sur les temps à rupture.
- Les états vieillis montrent des propriétés de fluage moins intéressantes que les états de référence. Les observations sur les éprouvettes fluées montrent des cavités plus nombreuses sur la nuance 12Cr ODS vieillie et un nombre plus important de fissures secondaires que sur la nuance 10Cr ODS vieillie. La présence de carbures de chrome de plus grande taille dans la nuance 12Cr ODS vieillie par rapport à la nuance 10Cr ODS vieillie, est aussi constatée. En somme, les conséquences mécaniques sur l'état vieilli de la nuance 12Cr ODS sont plus marquées que pour la nuance 10Cr ODS vieillie dans les mêmes conditions.
- Le fluage d'un acier ODS à l'état de martensite revenu est pénalisant en comparaison du même matériau à l'état ferritique. D'autres investigations seraient nécessaires pour tenter d'identifier avec précision les caractéristiques de la martensite au sein de l'acier ODS pour déterminer, à la différence des aciers conventionnels (§I.4.3.), pourquoi elle ne permet pas une amélioration des propriétés de fluage.

- L'état transformé à froid, issu du laminage présente de meilleures propriétés de fluage que l'état de référence. Il s'agit d'une information importante du point de vue de la mise en forme des matériaux car potentiellement bénéfique pour les tubes de gainage. Ces propriétés améliorées pourraient s'expliquer par l'augmentation de la densité de dislocations ou un effet de la taille des grains.
- Pour tous les essais, les éprouvettes fluées montrent des faciès de rupture similaires, composés d'une coalescence entre les cavités rapide, car le stade tertiaire est très court ou inexistant, qui s'achève de manière ductile avec un faciès à 45°. La striction est extrêmement faible, ce qui est cohérent avec les allongements de fin de régime secondaire et à rupture faibles. De plus, cela illustre une coalescence intergranulaire brutale des défauts conduisant à la rupture, en opposition au développement de l'endommagement plus progressif généralement observé en fluage tertiaire des matériaux standards. L'absence de fluage tertiaire est l'indice d'une coalescence très rapide des défauts, menant à la fissuration. La densité de cavités et de fissures secondaires est très variable selon l'état métallurgique (vieilli ou pas) testé et selon la contrainte appliquée. L'identification des sites de germination des cavités dans ces nuances est cruciale. Un rôle des carbures de chrome est suspecté. Ainsi, il semble que les nuances à ferrite non transformée aient un comportement du point de vue de la rupture assez similaire aux aciers ODS sans ferrite non transformée.
- L'effet de la ferrite non transformée sur les propriétés de fluage est difficilement identifiable car sa présence même est corrélée à la densité de la nano-précipitation, qui influe elle-même directement sur les propriétés de fluage. Les nuances avec la dispersion la plus dense et fine de nano-précipités présentent la fraction de ferrite non transformée la plus importante et les meilleures propriétés en fluage. Pour les travaux futurs, des fractions importantes de ferrite non transformée peuvent être recherchées afin de s'assurer de bonnes propriétés en fluage.

Chapitre VI.

Mise en forme des nuances martensitiques à ferrite non transformée

« Comme sur un cadran taillé dans la
pierre impassible, elle voyait la vie
diminuer ; la part de chaque année était
marquée, et la petite tranche qui lui
restait ne pouvait plus guère désormais
s'allonger, absorber comme dans la
jeunesse, les couleurs, les sels les tons de
l'existence. »

Virginia Woolf, *Mrs Dalloway*, 1925.

Contenu du chapitre

VI.1. Identification des paramètres clefs de la gamme de laminage.....	207
VI.1.1. Condition d'arrêt du laminage : écrouissage critique.....	207
VI.1.2. Choix du traitement thermique inter-passes	209
VI.1.3. Hétérogénéités de dureté.....	211
VI.2. Mise en œuvre de la gamme de laminage.....	213
VI.3. Vers une prévision des gammes de laminage	217
VI.4. Evolution de la ferrite non transformée à l'issue de la mise en forme.....	220
Conclusion du Chapitre VI.....	225

Chapitre VI. Mise en forme des nuances martensitiques à ferrite non transformée

Le [Chapitre I](#) a montré que l'un des avantages des nuances martensitiques était de profiter du changement de phases $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ pour restaurer et faciliter la déformation et donc la mise en forme. Ainsi, pour les matériaux consolidés par extrusion à chaud, le changement de phases permet la germination de nouveaux grains qui conduisent à une microstructure de grains équiaxes et restaurée permettant d'abaisser la dureté [§I.5](#). La mise en forme, en vue d'obtenir des tubes, est largement étudiée pour ces nuances martensitiques et les démonstrations concluantes sont nombreuses, parmi lesquelles il est possible de citer les travaux de Toualbi, Vakhitova et Ukai [17,63,104]. La question qui se pose ici est de savoir si les nuances martensitiques comportant de la ferrite non transformée conservent le bénéfice des nuances martensitiques du point de vue de la mise en forme. La question est légitime puisqu'une partie du matériau, la ferrite non transformée, ne change plus de phases, et est donc susceptible de conserver un niveau d'écroissage plus élevé. Il ne sera pas question ici de mettre en œuvre le procédé de laminage à pas de pèlerin en vue d'élaborer des tubes. En effet, les matériaux de cette thèse n'ont pas été élaborés sous forme d'ébauches tubulaires mais de barre. Par conséquent, pour étudier l'effet de la mise en forme et donc de la déformation, le choix s'est porté sur le procédé de laminage plan à froid. Ce chapitre se partagera de la façon suivante : tout d'abord les paramètres clefs de la gamme de laminage seront sélectionnés (seuil d'écroissage maximum en dureté et traitement thermique inter-passes). Les paramètres identifiés, la gamme de laminage sera mise en œuvre avec un suivi régulier de l'évolution de la dureté au cours de la déformation à froid, c'est-à-dire à différents taux de laminage. A l'aide du suivi de la dureté, la possible prévision des gammes de laminage sera mise en évidence. Enfin, la question de la stabilité de la ferrite non transformée au cours du processus de laminage sera abordée.

VI.1. IDENTIFICATION DES PARAMETRES CLEFS DE LA GAMME DE LAMINAGE

VI.1.1. Condition d'arrêt du laminage : écroissage critique

Le [§I.5](#) a permis de détailler le lien entre l'augmentation de la dureté au cours de la déformation à froid et l'apparition possible de l'endommagement (fissuration). Ainsi, des limites de dureté au-delà desquelles la poursuite de la déformation à froid pouvait endommager les matériaux ont été définies. Afin de déterminer une condition d'arrêt de laminage en dureté, moment à partir duquel un traitement thermique est nécessaire pour poursuivre le laminage, un essai de laminage sur les nuances comportant 10%*m* et 12%*m Cr* à l'état ferritique de référence (10BRTH et 12BRTH) est réalisé. Cette

limite définie, elle constitue un critère de dureté déclenchant la réalisation d'un traitement thermique inter-passes. Les deux nuances passent entre les rouleaux du laminoir plan l'une à la suite de l'autre avec les mêmes réglages de laminoir. Les éventuels traitements thermiques sont réalisés simultanément et dans le même four. Ainsi, ces deux nuances suivent strictement les mêmes conditions de la gamme de mise en forme.

Pour des questions d'opérabilité, les matériaux laminés se présentent sous la forme d'un barreau sur lequel deux méplats ont été réalisés pour assurer le laminage plan entre les rouleaux du laminoir (§II.6.) et donc éviter la rotation des barreaux suivant leur axe longitudinal. L'épaisseur initiale du barreau est de 15 mm et sa longueur initiale est de 200 mm. La présente schématiquement le barreau laminé.

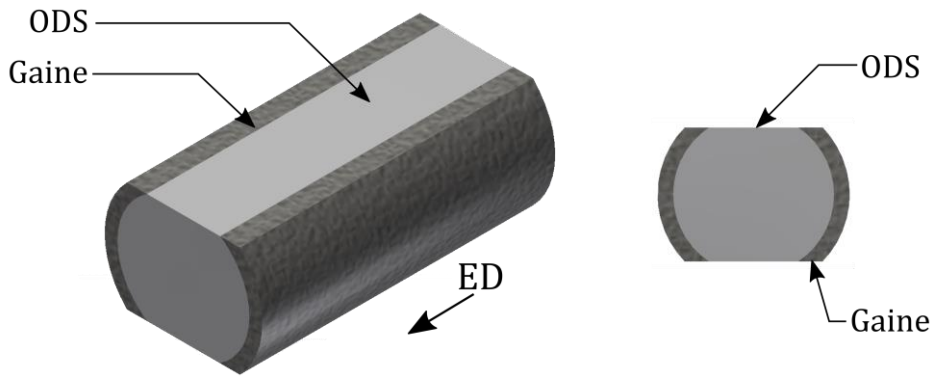


Figure VI-1 : Schéma du barreau de laminage avec les méplats, lesquels constituent deux surfaces plane en contact avec les rouleaux du laminoir.

Les deux nuances sont donc laminées à l'état ferritique jusqu'à l'apparition d'une fissure ou même jusqu'à l'ouverture en deux du barreau, ou « sabrage » comme pour la nuance 10BRTH. Les déformations subies avant cette ruine de mise en forme sont regroupées avec les duretés associées dans le Tableau VI-1.

	Avant laminage Etat ferritique de réf.		Après laminage (ouverture 10BRTH)		Après traitement thermique Etat ferritique de réf.	
	$\ln\left(\frac{e}{e_0}\right) * 100$	Hv_{10}	$\ln\left(\frac{e}{e_0}\right) * 100$	Hv_{10}	$\ln\left(\frac{e}{e_0}\right) * 100$	Hv_{10}
10Cr ODS	0	360,9	40,2	406,5	40,2	370,8
12Cr ODS	0	359,8	39,5	377,2	39,5	359,0

Tableau VI-1 : Déformation et dureté des nuances comportant 10%*m* et 12%*m Cr* lors de la recherche du seuil d'écroutissage critique du laminage à froid. Etat initial ferritique après le traitement thermique de référence, état brut de laminage et état brut de laminage après le traitement thermique de référence.

Le suivi de la dureté lors de l'opération de laminage permet de mettre en évidence que le seuil de dureté de $Hv_{10} = 400$ correspond au moment où l'un des matériaux est endommagé. Cette valeur est cohérente avec d'autres travaux relatant les opérations de mise en forme et détaillés au §I.5.. Les

deux nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS ne se comportent pas de la même manière. Assez étonnamment, la nuance 12Cr ODS, très proche d'être une nuance ferritique (du point de vue de sa teneur en chrome), se comporte mieux en laminage que la nuance 10Cr ODS puisque sa dureté augmente moins pour une même déformation totale.

La dureté maximale atteignable lors d'une passe de laminage avant traitement thermique est donc fixée à $Hv_{10} = 380$, valeur légèrement inférieure au seuil trouvé pour disposer d'une marge suffisante et ne pas risquer l'endommagement des nuances les plus fragiles.

L'histoire thermomécanique de ces deux nuances est résumée sur la [Figure VI-2](#) :

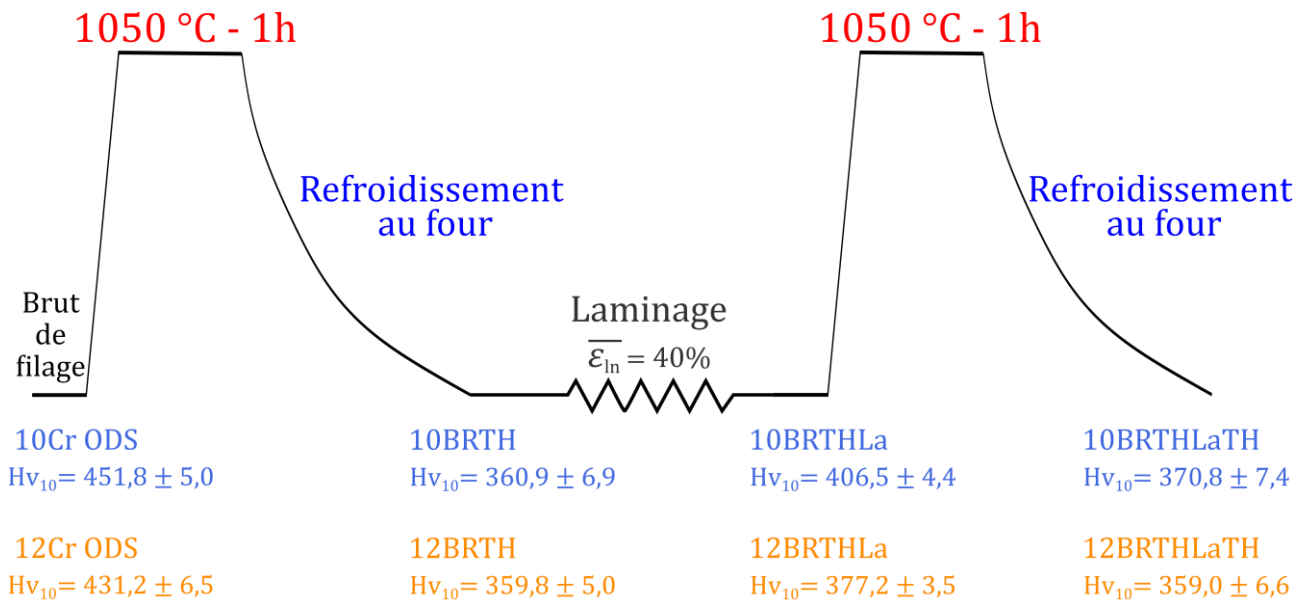


Figure VI-2 : Histoire thermomécanique des nuances comportant 10%*m* et 12%*m* Cr lors de la recherche du seuil d'écrouissage critique du laminage à froid.

Le §VI.1.3. démontrera la dispersion des mesures de dureté suivant leur localisation sur le barreau, ce qui justifie la marge appliquée plus haut (de l'ordre de $30 Hv_{10}$).

La mise en œuvre du traitement thermique de référence à l'issue de l'opération de laminage (1050°C pendant 1 h suivi d'un refroidissement lent au four, voir [annexe VII.4](#)), permet à la dureté de la nuance 12Cr ODS de retrouver sa valeur initiale lors du traitement thermique (première et dernière colonne du [Tableau VI-1](#)). Le traitement thermique de référence ne semble pas permettre à la nuance 10Cr ODS de retrouver après le laminage sa dureté initiale. La température de traitement thermique optimale pour la gamme de mise en forme doit donc maintenant être déterminée.

VI.1.2. Choix du traitement thermique inter-passes

L'expérience précédemment détaillée au §VI.1.1. a permis de dégager un seuil en dureté comme critère pour déclencher un traitement thermique. L'objectif ici, est de déterminer une température de traitement thermique idéale pour réduire au maximum cette dureté après la déformation à froid. L'étude porte sur la nuance 10Cr ODS car elle est la moins apte à la mise en forme, avec une augmentation importante de la dureté au cours du processus de déformation ([Tableau VI-1](#)).

Plusieurs traitements thermiques ont été envisagés sur l'échantillon de la nuance 10Cr ODS à l'issue d'une première passe de laminage ($\overline{\varepsilon}_{ln} = 40\%$), référencée 10BRTHLa sur la [Figure VI-2](#) :

- un traitement en deçà du changement de phases $T = 900^\circ\text{C} < A_{c1}$ pendant $3h$;
- un traitement à une température proche de la fin de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, $A_{c3} < T = 980^\circ\text{C}$ pendant $1h$;
- un traitement à une température au-delà du changement de phases $T = 1050^\circ\text{C} > A_{c3}$ pendant $1h$;
- un traitement à une température au-delà du changement de phases $T = 1050^\circ\text{C} > A_{c3}$ pendant $1h$ suivi d'un autre traitement $T = 1100^\circ\text{C} > A_{c3}$ pendant $1h$.

La [Figure VI-3](#) regroupe l'évolution des duretés en fonction des quatre différents traitements thermiques effectués. La vitesse de refroidissement est la même pour tous les traitements thermiques afin d'assurer des états ferritiques comparables à la fin des traitements (diagrammes TRC [annexes VII.3.2.](#) et [VII.4.](#)). Les traitements thermiques doivent assurer un refroidissement lent pour générer un état ferritique sans martensite. En effet, la martensite possède une dureté plus importante que la ferrite [92], du point de vue du seuil de dureté l'état martensitique n'est pas optimal. Il est donc ici fait le choix de réaliser la déformation à froid au sein d'un état ferritique.

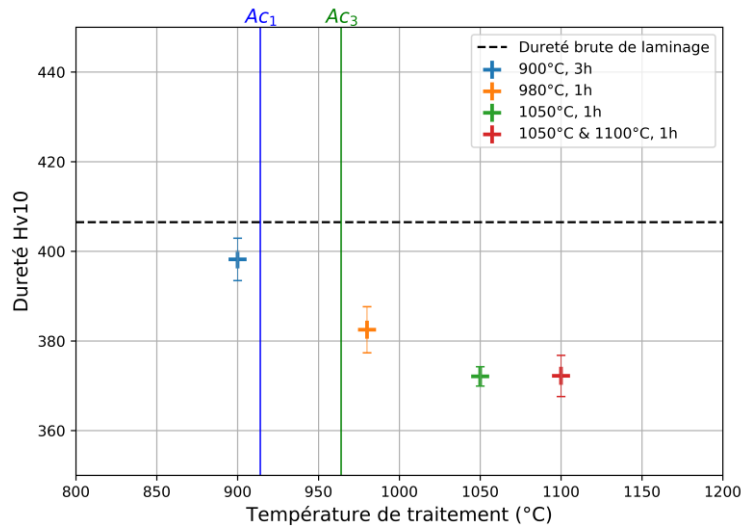


Figure VI-3 : Evolution de la dureté suivant le traitement thermique appliqué à la nuance 10Cr ODS laminée. Le refroidissement lent assure un état complètement ferritique. Les barres d'erreurs représentent les écarts types de dureté.

La [Figure VI-3](#) montre l'effet important du changement de phases sur la chute de la dureté. Si elle ne diminue que d'une dizaine de Vickers avec le traitement relativement long à 900°C , sa chute est deux fois plus importante lorsque le changement de phases est franchi (traitement à 980°C , $1h$). La dureté continue de diminuer avec la température de traitement jusqu'à 1050°C . Le dernier traitement, qui comporte un double traitement thermique ne modifie pas cette dernière dureté obtenue après le traitement simple. Par conséquent, la diminution de la dureté avec la température de traitement thermique semble atteindre un palier. Il faut noter que des températures plus élevées ont été a priori écartées afin de ne pas affecter la stabilité de la nano-précipitation. En effet, le [Chapitre IV.](#) a montré que les traitements à des températures beaucoup plus élevées vers 1350°C

induïsaient une coalescence des nano-précipités. Pour rappel, le traitement thermique à 1050°C pendant dix heures de cette même nuance 10Cr ODS n'affecte pas notablement la nano-précipitation (Chapitre IV.).

Ainsi, le traitement à 1050°C pendant une heure semble être le plus efficace pour tirer bénéfice du changement de phases afin d'abaisser la dureté sans pour autant affecter la nano-précipitation. C'est un avantage majeur par rapport aux nuances ferritiques, qui ne changent pas de phases, puisque ces dernières requièrent des traitements thermiques à beaucoup plus hautes températures (Chapitre I.). Un traitement thermique de 1050°C , $1h$ sous vide sera donc appliqué aux différentes nuances lorsque le critère sera atteint.

VI.1.3. Hétérogénéités de dureté

Des mesures de dureté ont été effectuées après laminage et traitements thermiques à différents endroits du barreau. En effet, la fissuration aux extrémités du barreau 10Cr ODS, laisse suspecter une évolution de la dureté différente entre le centre du barreau et ses extrémités. Les duretés sous la charge de 10 kg sont mesurées aux deux extrémités des barreaux et au centre sur les surfaces en contact avec les rouleaux. Des mesures à cœur du barreau (dans l'épaisseur) sont aussi réalisées. Elles sont faites en sens longitudinal (parallèle aux surface laminées) et en sens transverse (perpendiculaire à la surface). La Figure VI-4 schématise le barreau ODS et les zones de mesure de la dureté.

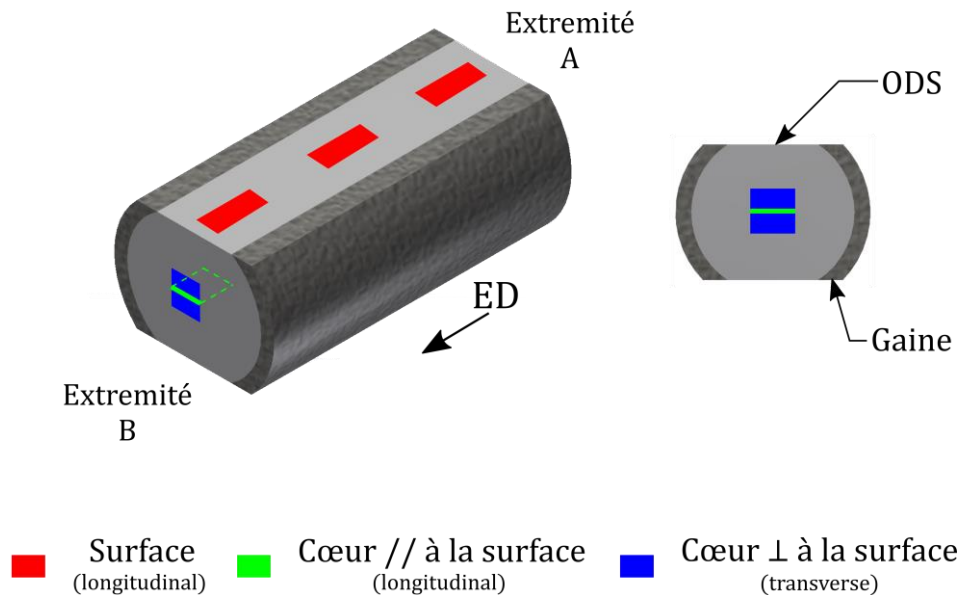


Figure VI-4 : Barreau pour l'opération de laminage et identification des zones de mesure de dureté.

La Figure VI-5 regroupe les mesures de dureté sur les quatre nuances d'aciers ODS 9 – 10 – 11 et 12 \%mCr .

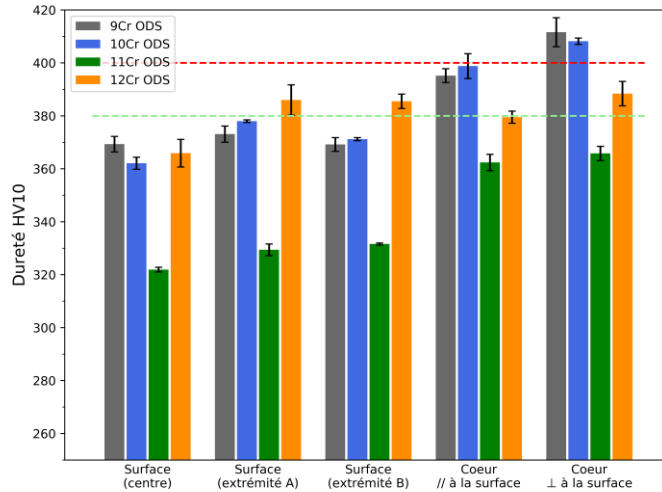


Figure VI-5 : Effet de la localisation (Figure VI-4) des mesures de dureté sur les barreaux des nuances 9-10-11-12Cr ODS à l'issue de la dernière passe de laminage fournissant une déformation cumulée $\overline{\varepsilon}_{ln} = 100\%$ et après traitement thermique (état ferritique) Les barres d'erreurs représentent l'écart type.

En premier lieu, les duretés de surface aux deux extrémités des barreaux sont similaires et supérieures à celle réalisée au centre du barreau. Cet écart est le plus important pour la nuance 12Cr ODS. En second lieu, hormis pour la nuance 12Cr ODS, les mesures réalisées en surface fournissent des duretés plus faibles qu'à cœur du matériau (de l'ordre de $20 Hv_{10}$). Cette observation est assez surprenante car du fait du contact des surfaces des barreaux avec les rouleaux du laminoir une dureté plus importante en surface pourrait être attendue, à l'image d'une surface grenillée et donc durcie. Suivant l'épaisseur et le frottement induit par les rouleaux, le tenseur des contraintes peut évoluer dans l'épaisseur et la déformation est susceptible d'être plus importante à cœur [163].

Ce gradient de dureté est donc spécifiquement étudié. La Figure VI-6 montre l'évolution de la dureté dans l'épaisseur (plan transverse) à l'issue du laminage. Les valeurs sont légèrement plus importantes (quelques Hv_{10}) que les valeurs mesurées dans le plan longitudinal (Figure VI-5). Il est constaté que la dureté diminue assez brutalement à proximité immédiate des surfaces en contact avec les rouleaux du laminoir.

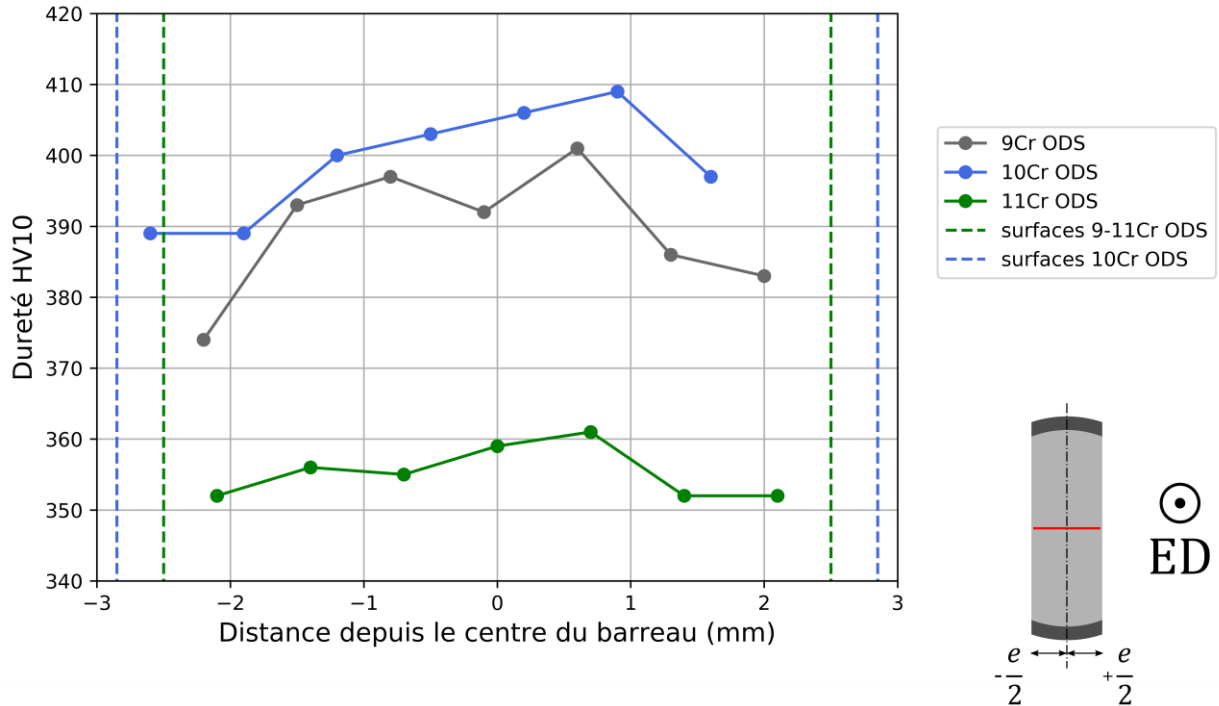


Figure VI-6 : Evolution de la dureté des nuances 9-10-11Cr ODS dans le plan transverse le long de l'épaisseur du barreau à l'issue de la dernière passe de laminage fournissant une déformation cumulée $\overline{\varepsilon}_{ln} = 100\%$. Les dimensions finales sont matérialisées par les lignes en pointillés

Par la suite, seules les duretés de surface seront mesurées tout au long de la gamme de transformation thermomécanique. L'hétérogénéité de dureté constatée montre qu'il est nécessaire, pour respecter le seuil de 400 Hv à coeur, de ménager une marge voisine de 20 Hv , d'où le seuil de 380 Hv retenu au §VI.1.1. comme seuil d'écroissage et donc comme critère déclencheur pour effectuer un traitement thermique inter-passes. Cet effet de localisation en surface, dureté plus faible qu'à coeur, sera pris en compte de manière à considérer les valeurs les plus limitantes.

VI.2. MISE EN ŒUVRE DE LA GAMME DE LAMINAGE

Les paramètres clés de la gamme de mise en forme sont désormais identifiés. La température de traitement thermique idéale et le seuil d'écroissage critique exprimé sous la forme d'un critère de dureté ont été déterminés.

Une passe de laminage est constituée de plusieurs passes élémentaires et s'achève par un traitement thermique. Il faut préciser que les échantillons laminés suivant cette procédure sont indépendants de ceux utilisés pour la recherche du seuil d'écroissage en dureté (§VI.1.1.) et du traitement thermique (§VI.1.2.).

La mise en œuvre de la gamme de transformation est définie par la Figure VI-7 suivant les notations définies au §II.6..

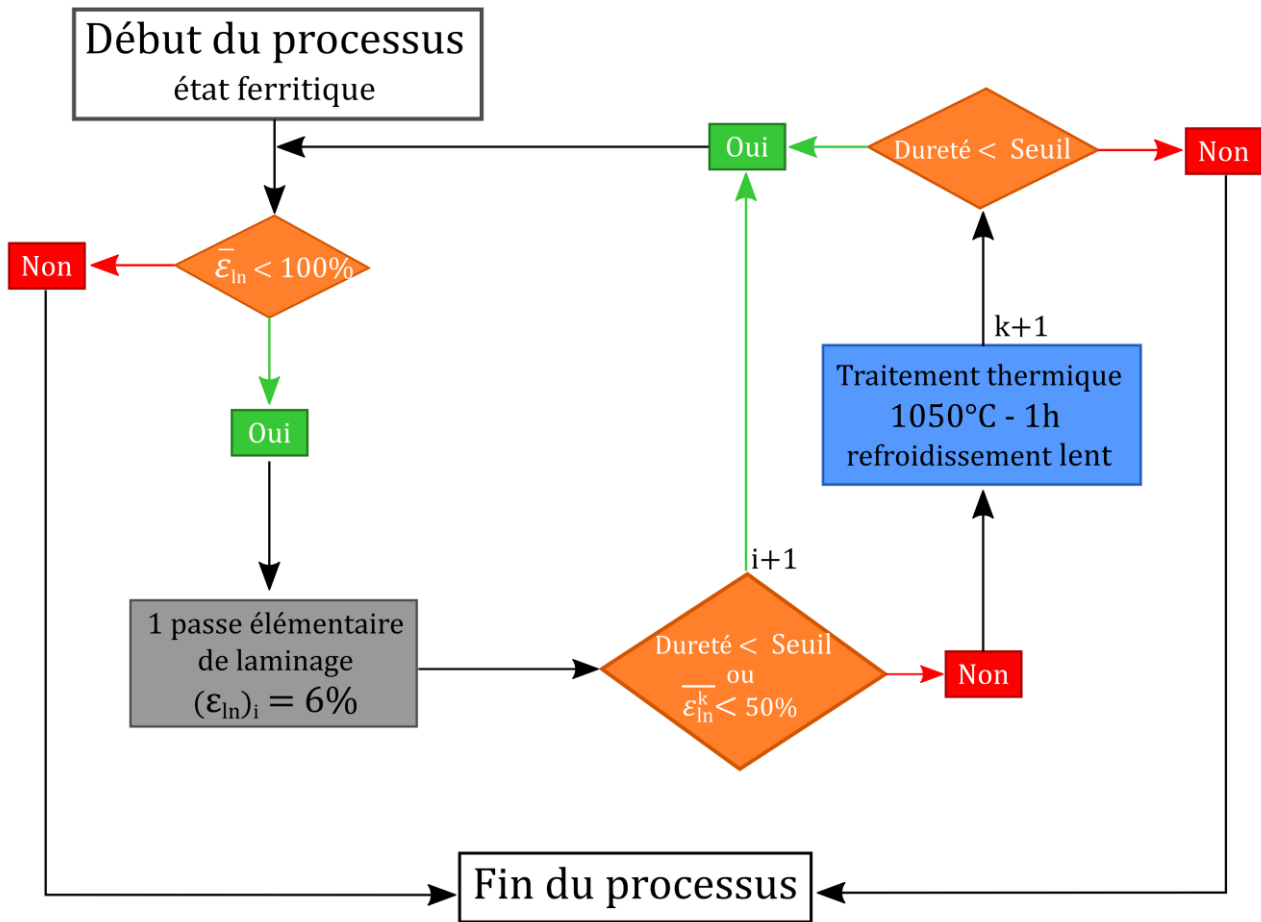


Figure VI-7 : Protocole de mise en forme des nuances à partir du seuil de dureté établi et du choix d'un traitement thermique. k représente le nombre de passes et i le nombre de passes élémentaires.

Suivant ce protocole, le suivi de la dureté au cours du laminage se fait tous les incréments de déformation de $\varepsilon_{ln\ i} = 6\%$. Afin d'uniformiser les déformations entre les nuances à la fin du processus de mise en forme, la déformation cumulée totale est fixée à $\overline{\varepsilon}_{ln} = 100\%$. Les nuances renforcées 9-10-11-12 Cr ODS seront déformées et comparées à la nuance 9Cr (non renforcée) utilisée comme référence.

La mise en œuvre du protocole permet de retracer l'évolution de la dureté entre les opérations de traitement thermique et de laminage comme le montre la Figure VI-8. Sur cette figure, l'évolution de la dureté après les différentes étapes de la gamme de mise en forme est présentée. Toutefois, les incréments de déformation de 6% ne sont pas représentés. Il est constaté que pour l'ensemble des matériaux renforcés la chute de dureté est du même ordre de grandeur lors du traitement inter-passes. Cette dureté, mesurée après les traitements thermiques inter-passes (TT1, TT2 et TT3), reste très supérieure à la valeur de la dureté de la nuance non renforcée (TT0 et TT1 sur la Figure VI-8).

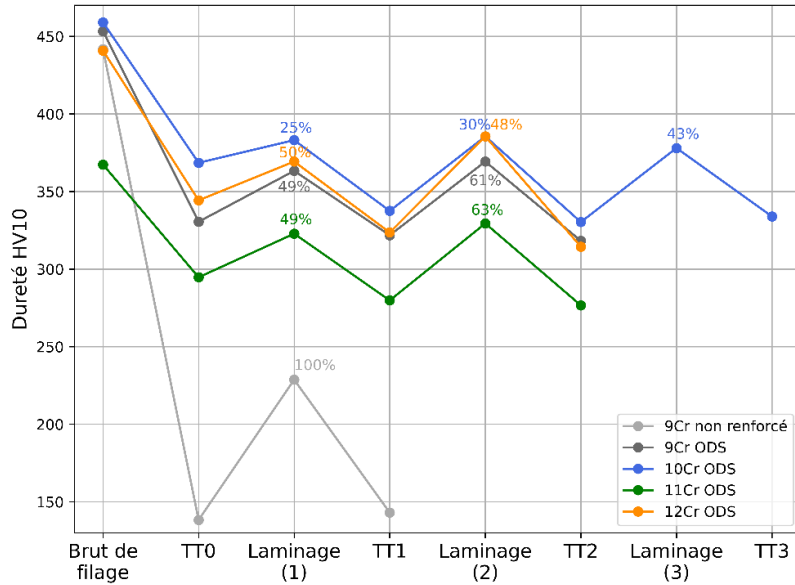


Figure VI-8 : Evolution globale de la dureté à chaque passe de laminage, la déformation atteinte en fin de passe de laminage est indiquée au-dessus des courbes. Le traitement thermique appliqué est identifié par TTn, le numéro de l'opération de laminage est indiquée entre parenthèses.

La diminution de la dureté de l'état ferritique après mise en forme (TT2 pour les nuances 9-11-12Cr ODS et TT3 pour la nuance 10Cr ODS) par rapport à l'état ferritique initial (TT0) s'accompagne de variations microstructurales importantes. La Figure VI-9 montre que les matériaux à l'issue du processus complet de laminage (TT2 ou TT3) présentent des grains équiaxes et grossis par rapport à l'état initial ferritique avant le laminage (TT0). Le Tableau VI-2 présente les mesures de tailles de grains sur l'état ferritique de référence (xBRTH) avant le laminage (TT0) et sur l'état ferritique obtenu après le processus de laminage (TT2 ou TT3). Pour l'ensemble des trois nuances la constatation est la même, le processus de laminage et les traitements thermiques associés provoquent une réorganisation de la microstructure en grains équiaxes et grossis. Le grossissement de ces grains contribue à la diminution de la dureté en suivant la loi de Hall-Petch (§I.4.3.) qui relie la limite d'élasticité (et donc la dureté [164,165]) à la taille de grains.

En dehors des variations morphologiques des grains, la Figure VI-9 qui présente les cartographies EBSD avant le protocole de laminage (TT0) et après (TT2 ou TT3), permet d'observer les orientations cristallographiques. La texture $\langle 110 \rangle \parallel ED$ est très marquée au sein de grains équiaxes sur les états laminés pour les nuances 10 et 12Cr ODS.

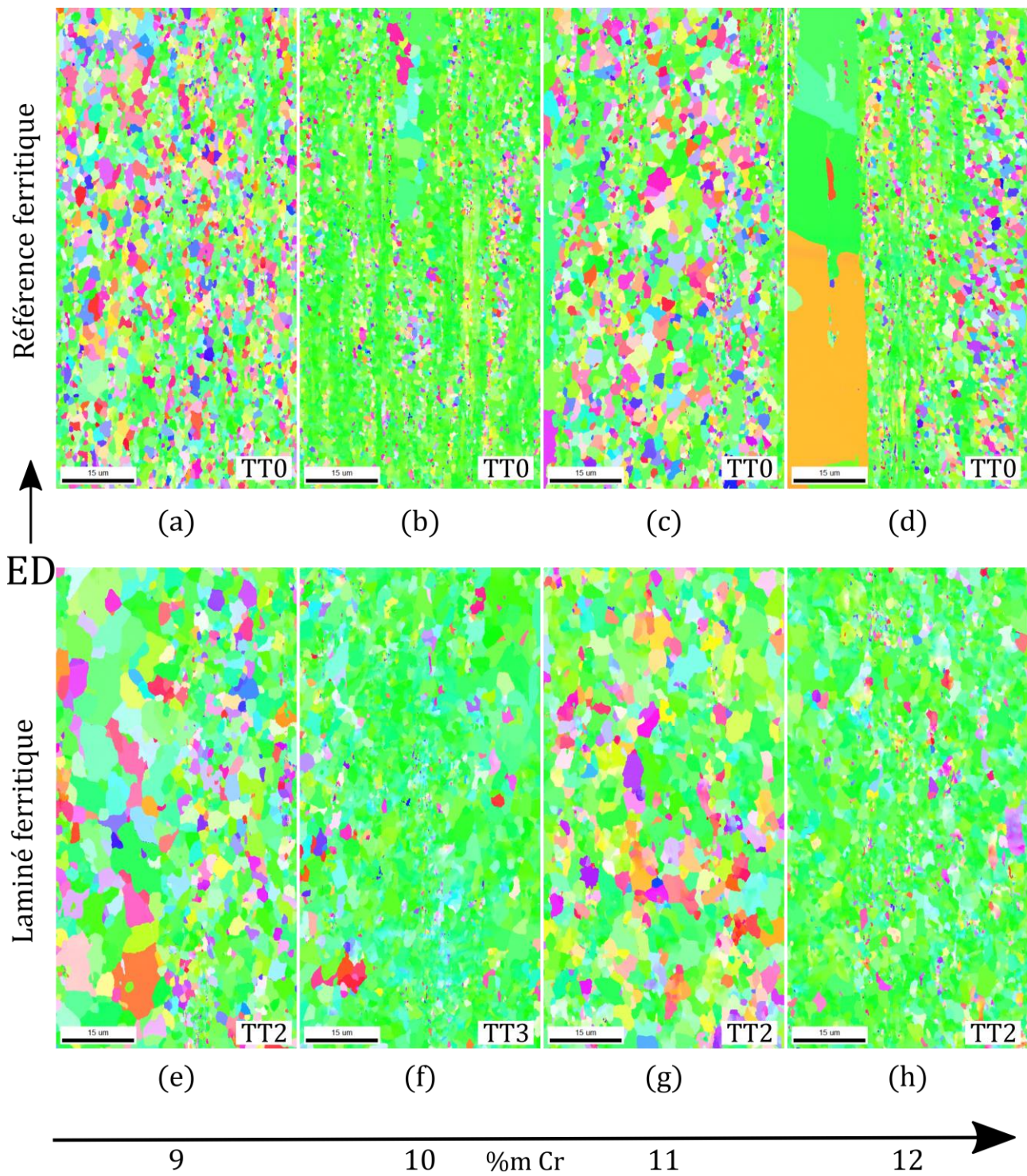


Figure VI-9 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) en vue détaillée $100 * 50 \mu m^2$ à l'état ferritique (TT0) des nuances 9-10-11-12BRTH (a) (b) (c) (d) et à l'état ferritique déformé et traité (TT2) 9-11-12BRTHLa2TH2 (e) (g) (h), (TT3) 10BRTHLa3TH3 (f).

	$\overline{Surface}$ (μm^2)	$\overline{L}_{longitudinal}^{Intercept}$ (μm)	$\overline{L}_{transverse}^{Intercept}$ (μm)
9BRTH (TT0)	1,27	0,80	0,84
9BRTHLa2TH2 (TT2)	3,88	1,26	1,44
10BRTH (TT0)	1,12	0,79	0,89
10BRTHLa3TH3 (TT3)	3,91	1,46	1,87
11BRTH (TT0)	1,30	0,84	0,90
11BRTHLa2TH2 (TT2)	3,86	1,32	1,64
12BRTH (TT0)	1,10	0,70	0,75
12BRTHLa2TH2 (TT2)	3,03	1,22	1,40

Tableau VI-2 : Surface et taille de grains de l'état de référence ferritique xBRTH et après l'opération de laminage et traitement thermique à l'état ferritique pour les nuances 9-10-11-12 Cr ODS, obtenue par la méthode des intercepts dans le sens longitudinal (direction de filage) et transverse.

La nuance comportant 10%*m Cr* a nécessité une passe de laminage supplémentaire et donc un traitement thermique supplémentaire pour atteindre la déformation cumulée de 100%. En effet, la dureté initiale de ce matériau est la plus élevée (TT0 sur la [Figure VI-8](#)). La première passe de laminage (La1) a donc été stoppée à $\overline{\varepsilon}_{ln}^1 = 24\%$ car le seuil de dureté était atteint.

Les nuances élaborées au cours de ces travaux et comportant de la ferrite non transformée conservent donc l'avantage des nuances martensitiques vis-à-vis du laminage. Ces nuances conservent, au moins partiellement, le bénéfice du changement de phases $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ pour abaisser la dureté et permettre d'atteindre des niveaux de déformation suffisant, ici $\overline{\varepsilon}_{ln} = 100\%$, pour envisager une mise en forme de tubes de gainage.

VI.3. VERS UNE PREVISION DES GAMMES DE LAMINAGE

Le suivi de la dureté à chaque incrément de déformation de $\varepsilon_{ln} = 6\%$ permet de visualiser l'évolution de la dureté au cours de la déformation d'une même passe de laminage.

La [Figure VI-10](#) présente l'évolution de la dureté au cours de la déformation à froid des nuances renforcée et non renforcée comportant 9%*m Cr*. Deux passes de laminage ont été réalisées pour la nuance 9Cr ODS (La1 et La2) avec un traitement thermique inter-passe (1050°C – 1h). En revanche, la nuance non renforcée n'a nécessité (du point de vue du seuil de dureté) qu'une seule passe pour atteindre $\overline{\varepsilon}_{ln} = 100\%$. Cette déformation a même pu être dépassée sans observer l'apparition d'un quelconque endommagement ([Figure VI-10](#)). Pour cette nuance non renforcée, la dureté augmente quasi linéairement avec la déformation appliquée.

La nuance 9Cr ODS présente également une évolution linéaire de la dureté en fonction de la déformation. Toutefois, la pente est plus élevée que celle de la nuance non renforcée indiquant une augmentation de dureté plus importante à chaque incrément de déformation. En superposant les points de dureté issus de la première passe et de la seconde passe, il apparaît que l'évolution de la

dureté est très similaire entre les deux passes de laminage. Le traitement thermique inter-passes ne semble donc pas modifier les phénomènes d'érouissage à l'œuvre.

A partir de ces données il semble possible de prévoir, pour chaque passe, à partir de quelle valeur de déformation totale le seuil de dureté sera atteint. Plus généralement, le coefficient d'érouissage, correspondant à la pente de la droite de tendance, dicte le nombre de traitements thermiques à effectuer, pour une gamme de mise en forme donnée.

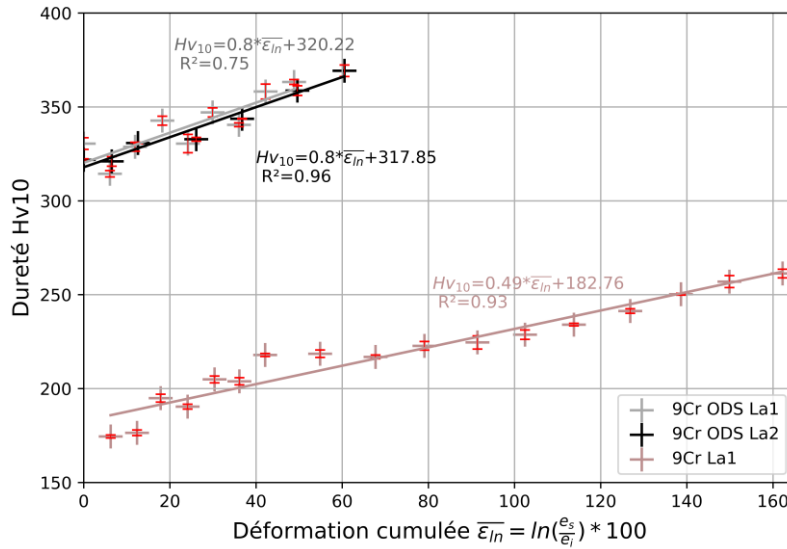


Figure VI-10 : Evolution de la dureté en fonction de la déformation à froid $\overline{\varepsilon}_{ln}$ de la nuance 9Cr ODS au cours des passes 1 (La1) et 2 (La2) et de la nuance non renforcée 9Cr. Les barres d'erreurs (en rouge), indiquent l'écart type. Les régressions linéaires et leur coefficient de corrélation R^2 sont indiqués.

La Figure VI-11 montre l'évolution de la dureté en fonction de la déformation cumulée, pour chaque passe élémentaire, des quatre nuances renforcées 9-10-11-12 Cr ODS.

Les nuances 9Cr ODS et 11Cr ODS (Figure VI-11 (a)) présentent un comportement très proche mais à des niveaux de duretés différents (écart de l'ordre de 50 Hv_{10} en faveur de la nuance 9Cr ODS). En effet, pour les deux passes de chacune des nuances, la pente des droites est de l'ordre de 0,8 Hv . La seule différence majeure entre ces deux nuances est la dureté initiale bien plus importante pour la nuance 9Cr ODS que pour la nuance 11Cr ODS.

En ce qui concerne la nuance 10Cr ODS (Figure VI-11 (b)), le même tendance est mise en évidence, à savoir une évolution linéaire de la dureté en fonction de la déformation, mis à part que la pente est plus importante (elle est dans ce cas de l'ordre de 1,0 Hv). Cette dernière est de 20% supérieure à celles des nuances 9 et 11Cr ODS. Ainsi, le critère de dureté est atteint pour une déformation plus faible, sachant que par ailleurs sa dureté initiale est la plus importante des quatre nuances. Par conséquent, pour les passes suivantes (La2 et La3), le critère de dureté est atteint pour une valeur de déformation plus faible que pour les autres nuances. Le nombre de passes de laminage sera donc plus important pour atteindre la déformation cumulée finale. Pour ces raisons, trois passes de laminage sont nécessaires pour atteindre $\overline{\varepsilon}_{ln} = 100\%$ contre deux pour les autres nuances. Le fait que la nuance 10Cr ODS présente la pente la plus importante n'est pas surprenant (voir §VI.1.1.)

puisque l'on a montré que cette nuance 10Cr ODS s'était endommagée à proximité du seuil et ce avant la nuance 12Cr ODS. On peut donc présager d'une meilleure aptitude à la mise en forme pour cette dernière.

Les pentes de la nuance 12Cr ODS sont assez différentes au cours des deux laminages La1 (0,76 Hv) et La2 (1,16 Hv). Cette particularité semble propre à cette nuance 12Cr ODS. Il semblerait que ce soit la manifestation d'un traitement thermique inter-passes qui ne réinitialise pas la microstructure de la même manière. Des analyses complémentaires des microstructures seraient nécessaires pour comparer les effets des traitements thermiques TT0 et TT1. Néanmoins, la tendance générale de la nuance 12Cr ODS est proche de celle de la nuance 10Cr ODS. La mise en œuvre du processus de laminage montre une réponse différente pour les nuances 9 et 11 Cr ODS d'une part et pour les nuances 10 et 12 Cr ODS d'autre part.

Il faut aussi préciser que pour cette nuance 12Cr ODS, la première valeur de dureté de la première passe est différente et ne se situe pas dans la tendance. La première passe élémentaire de déformation conduit ensuite à un abaissement de dureté. Il semble donc qu'il y ait une accommodation avant d'atteindre un régime établi. Cette accommodation est limitée à la première valeur de dureté elle a donc été écartée de la régression.

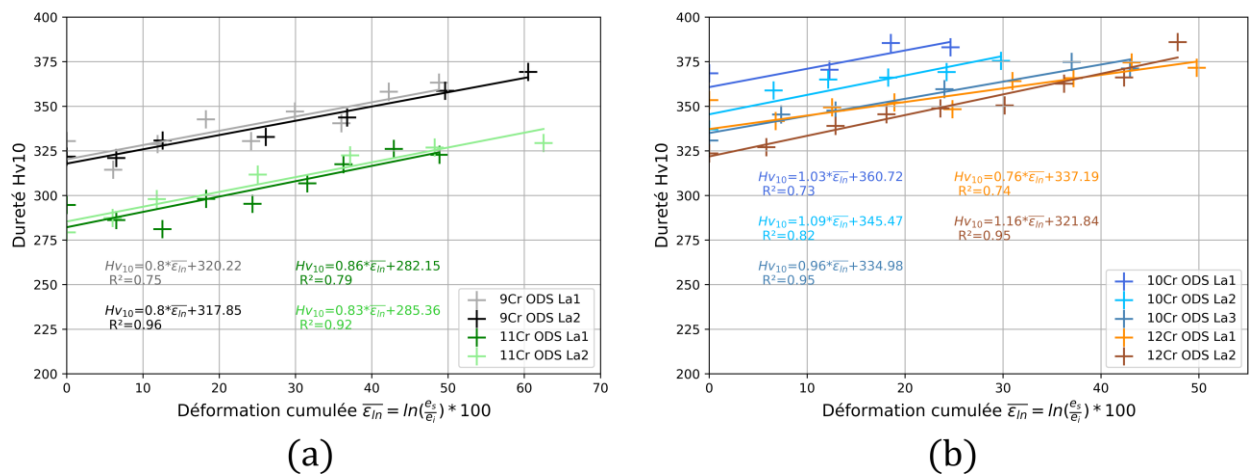


Figure VI-11 : Evolution de la dureté en fonction de la déformation à froid $\bar{\epsilon}_{ln}$ des nuances 9-11Cr ODS (a) au cours des passes 1 (La1) et 2 (La2) et des nuances 10-12Cr ODS (b) au cours des passes 1 (La1), 2 (La2) et éventuellement 3 (La3)

Pour conclure, pour chaque nuance et pour chaque passe, la dureté augmente linéairement avec la déformation logarithmique cumulée. En connaissant ce coefficient d'écroissance et sachant qu'un critère de dureté a été défini pour éviter l'endommagement du matériau, il est donc possible de prévoir les gammes thermomécaniques incluant des phases de laminages et de traitements thermiques. Seule la nuance 12Cr ODS semble relativiser cette possibilité. Le coefficient d'écroissance donne aussi une indication sur l'aptitude à la mise en forme de la nuance considérée.

Les mesures de dureté au cours de la déformation ont été effectuées en surface, sachant qu'il existe un écart (selon les nuances quelques dizaines de Hv_{10}) entre les mesures en surface et à cœur (§VI.1.3.). Il est donc important de prendre en compte ce décalage pour définir le seuil. Des

expériences complémentaires seraient nécessaires pour vérifier que l'évolution de la dureté établie en surface reste indicative de la dureté au cœur du matériau.

Les nuances ferritiques sont réputées pour être plus difficiles à mettre en forme (§I.5.) que leur homologues ferrito-martensitiques. Les nuances martensitiques de cette étude qui comportent de la ferrite non transformée bénéficient, comme les nuances plus classiques, du changement de phases (partiel dans ce cas) pour contrôler la dureté et atteindre des niveaux de déformation importants.

Cependant, les nuances les plus renforcées (nano-précipitation fine et dense) sont celles qui présentent les meilleures propriétés en fluage (nuance 10 et 12Cr ODS face à la nuance 11Cr ODS) sont aussi celles qui nécessitent le plus de traitements thermiques inter-passes (10Cr ODS) ou qui ont un coefficient d'écroutissage important (10 et 12Cr ODS).

La question est désormais de savoir si les traitements thermomécaniques imposés par la mise en forme affectent la fraction ou la stabilité de la ferrite non transformée.

VI.4. EVOLUTION DE LA FERRITE NON TRANSFORMEE A L'ISSUE DE LA MISE EN FORME

Le [Chapitre IV](#) a montré la stabilité de la ferrite non transformée lors d'un traitement thermique de référence (1050°C , $1h$) et même après un traitement long de dix heures. La [Figure VI-12](#) présente les résultats de la diffraction des rayons X pour l'état de référence 10BRTH (traitée une heure à 1050°C) et de l'état laminée et recuit 10BRTHLa3TH3. La gamme de mise en forme de cette nuance comporte trois passes de laminage et quatre traitements thermiques d'une heure à 1050°C (après filage et après chaque passe de laminage). Il est important de rappeler que c'est la nuance 10Cr ODS qui a subi le plus de passes de laminage (trois contre deux pour les autres aciers ODS) comme le montre la [Figure VI-7](#).

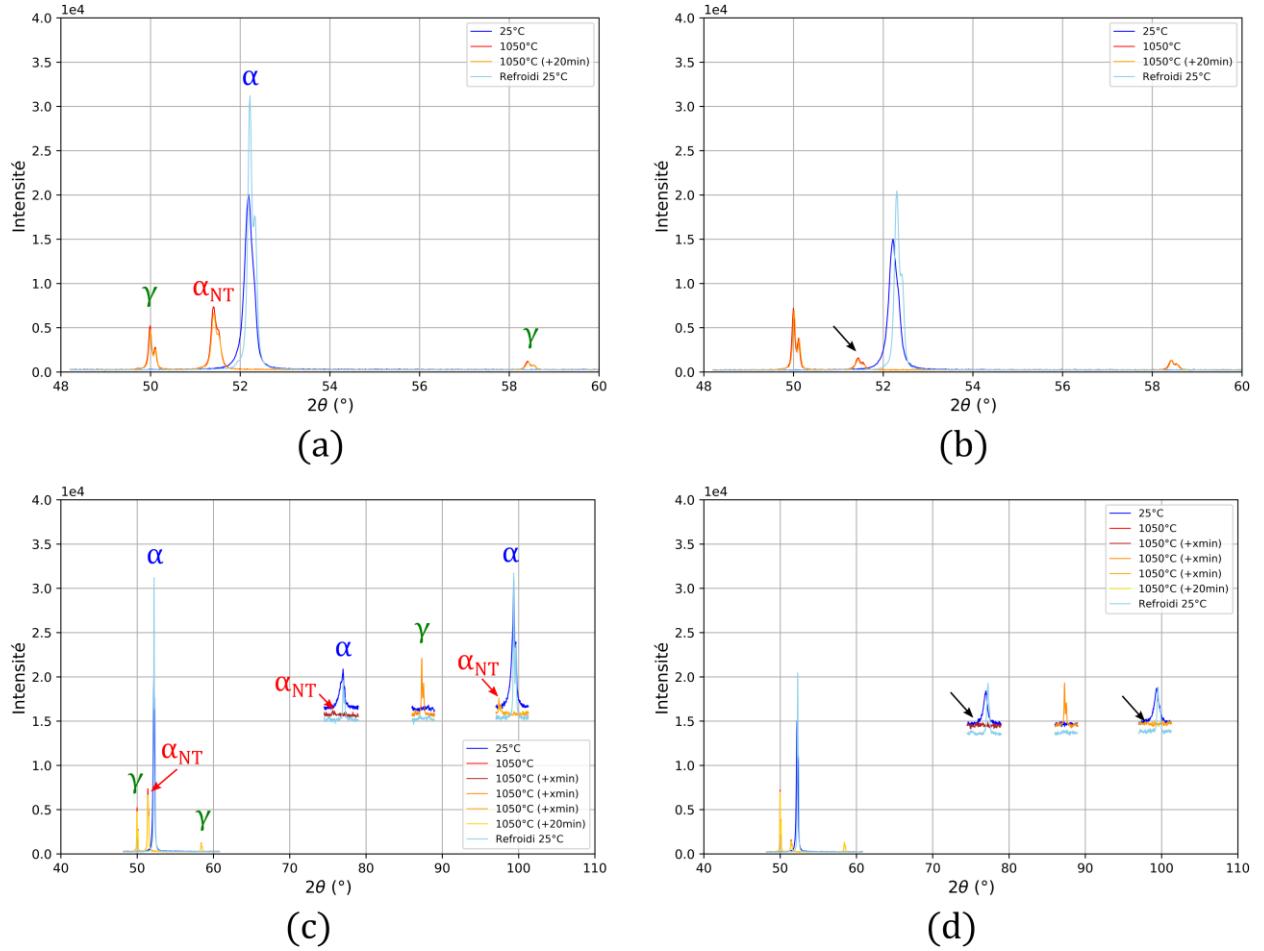


Figure VI-12 : Spectre de DRX de la nuance renforcée comportant 10%*m Cr* à l'état ferritique de référence (a) (c) et à l'issue de la gamme de mise en forme (b) (d) sur les plages d'angle [48°, 60°] (a) (b) et [40 – 110] (c) (d). Les flèches noires indiquent les pics de ferrite non transformée qui ont disparu ou qui sont réduits.

L'effet cumulé des traitements thermiques et des déformations à froid modifie les spectres de diffraction des rayons X. Ainsi, après mise en forme, il est noté la diminution de l'intensité du pic de ferrite à la position $2\theta_2^{1050} = 51,40^\circ$ (Figure VI-12 (b)) par rapport à celle du pic de l'état de référence (Figure VI-12 (a)). De plus, les deux autres pics de ferrite observables aux positions $2\theta_4^{1050} = 75,66^\circ$ et $2\theta_6^{1050} = 97,42^\circ$ (Figure VI-12 (c) et Figure VI-12 (d)) disparaissent pour les nuances mises en forme. La diminution de l'intensité des pics de ferrite ou leur disparition sont indiquées par des flèches noires sur la Figure VI-12 (b) et la Figure VI-12 (d).

Etant donné que la diffraction de rayons X ne permet pas de quantifier la fraction de ferrite non transformée, les échantillons des nuances 9Cr ODS et 10Cr ODS ont été analysés, à l'issue du laminage ($\overline{\varepsilon}_{ln} = 100\%$) par DSC. Pour ce faire, on détermine l'enthalpie de changement de phases. Le Tableau VI-3 présente les températures de changement de phases et l'enthalpie associée lors du chauffage en DSC à la vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Ces analyses DSC ont été réalisées sur les états 9BRTHLa2 et 10BRTHLa3. Ces états correspondent respectivement aux états La2 et La3 référencés sur la Figure VI-8, c'est-à-dire après une déformation cumulée de $\overline{\varepsilon}_{ln} = 100\%$ sans le traitement thermique final. L'effet du traitement thermique inter-passes final à 1050°C est représenté par les références

9BRTHLa2TH2 et 10BRTHLa3TH3. Ce traitement est réalisé au sein de la DSC. Ces analyses de DSC permettent aussi de quantifier la fraction de ferrite non transformée avec une relative facilité de mise en œuvre.

		A_{c1} (°C)	A_{c3} (°C)	<i>Etendue</i> $A_{c3} - A_{c1}$ (°C)	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}$ (J/g)	$f_{\alpha_{NT}}(\%)$ $= 1 - \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{renforcée}}{\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{référence}}$
9Cr ODS	Réf. 9BRBF	874,0	950,3	76,3	7,703	37,4
	Laminage 9BRTHLa2	874,0	927,6	53,6	8,561	30,4
	Laminage + TT2 9BRTHLa2TH2	870,5	926,3	55,8	8,655	29,6
10Cr ODS	Réf. 10BRBF	914,0	964	50	5,055	52,7
	Laminage 10BRTHLa	896,0	949,2	53,2	6,025	43,7
	Laminage + TT3 10BRTHLa3TH3	884,2	939,2	55,0	5,916	44,7

Tableau VI-3 : Températures et enthalpies de changement de phases des nuances renforcées 9Cr ODS et 10Cr ODS obtenues par DSC lors d'un chauffage à 10°C/min de l'état de référence à l'issue du laminage ($\bar{\varepsilon}_{ln} = 100\%$) et à l'issue du laminage ($\bar{\varepsilon}_{ln} = 100\%$) et du traitement thermique à 1050°C réalisé au sein de la DSC.

Pour la nuance 9Cr ODS, les mesures de DSC ne révèlent pas d'effets du laminage sur la température de début de changement de phases par rapport à l'état de référence. En revanche, la température de fin de changement de phases est abaissée pour les deux états déformés et recuit, réduisant ainsi l'étendue en température.

Pour ce qui est de la nuance 10Cr ODS La3 et La3TH3, les deux températures de début et de fin de changement de phases sont réduites, laissant inchangée l'étendue en température. Ces variations de températures de changement de phases semblent pouvoir être attribuées à la déformation cumulée induite au fur et à mesure des passes de laminage. En effet, il n'est pas constaté de différences du point de vue du changement de phases (températures et enthalpie) entre l'état laminé (10BRTHLa) et l'état laminé et traité thermiquement (10BRTHLa3TH). En revanche, la différence constatée avec l'état de référence montre un effet de la déformation sur les caractéristiques de changement de phases. Pour les deux nuances, l'enthalpie de changement de phase n'est que modérément affectée par la mise en œuvre de la gamme de mise en forme. Cette variation d'enthalpie conduit à une diminution de l'ordre de 10% de la fraction de ferrite non transformée. Ce résultat confirme ceux du Chapitre IV, qui a démontré que le traitement à 1050°C n'affectait que modérément la fraction de ferrite non transformée.

La gamme de mise en forme induit des variations microstructurales comme le montre la **Figure VI-13** dans le cas de la nuance 10Cr ODS. Les caractéristiques morphologiques des grains sont regroupées dans le **Tableau VI-2**.

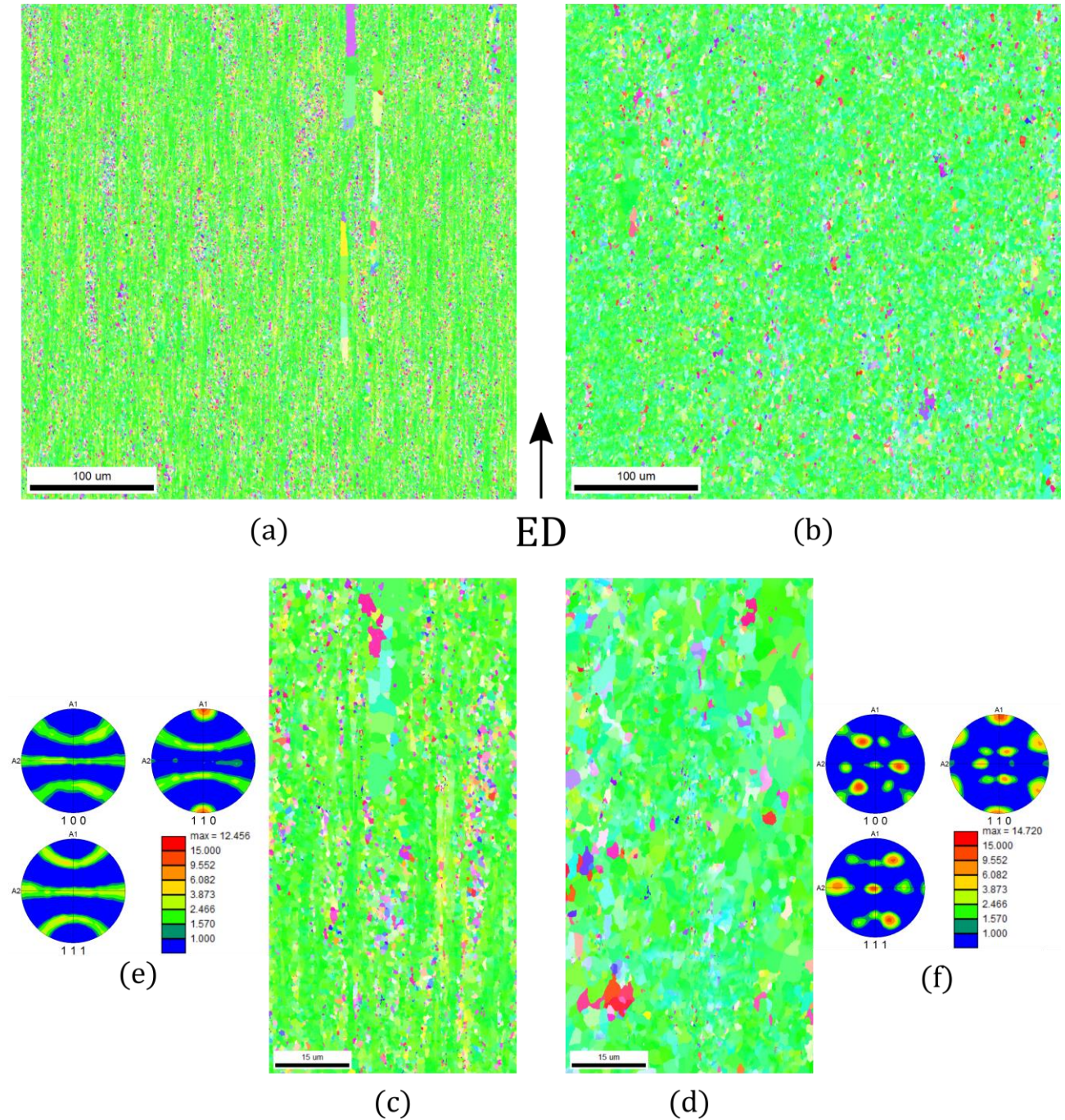


Figure VI-13 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) de la nuance 10Cr ODS à l'état ferritique 10BRTH (a) et (c) et après mise en forme (10BRTHLa3TH3) (b) et (d), (a) et (c) vue globale $400 * 400 \mu m^2$, (b) et (d) vue détaillée $100 * 50 \mu m^2$. Les figures de pôles des nuances 10Cr ODS (e) et 12Cr ODS (f) sont respectivement obtenues à partir des figures (c) et (d).

L'opération de mise en forme produit une microstructure avec des grains équiaxes fortement texturés suivant la fibre α . Les figures de pôles (**Figure VI-13** (e) et (f)) montrent une texture davantage

marquée pour l'état mis en forme. L'état initial est déjà fortement texturé mais la fibre α est renforcée dans l'état laminé (l'intensité du pôle $\{110\}$ passe alors de 12,5 à 14,7). Il semble aussi qu'au refroidissement, les grains de ferrite issus de l'austénite s'orientent préférentiellement (phénomène de sélection de variant). Ce phénomène de sélection de variant a déjà été documenté par Vakhitova [63] pour des nuances à 9%*m Cr*. Ainsi, une intensification des pôles est observée sur la [Figure VI-13 \(f\)](#), il ne s'agit pas d'un effet de représentativité puisque l'analyse des figures de pôles obtenues à partir des cartographies de grande taille ($400 * 400 \mu m^2$) fournissent les mêmes intensifications de pôles. Du point de vue de la morphologie des grains, la structure colonnaire des grains observée sur l'état ferritique de référence (10BRTH) a complètement disparu. Les grains ont aussi grossi, la surface moyenne est trois fois plus importante, elle passe de $1,12 \mu m^2$ pour la nuance 10BRTH à $3,91 \mu m^2$ pour la nuance 10BRTHLa3TH3. Cette microstructure est à l'image de ce qui a été observé par Vakhitova [63] sur une nuance ODS comportant 9%*m Cr*. En revanche la restauration des grains observée par Toualbi [17] était d'une autre nature puisqu'aucune orientation cristallographique ne semblait être observée. Concernant la nano-précipitation, celle-ci reste stable malgré les différents traitements thermiques, une légère augmentation du rayon moyen est observable à la fin de l'opération de laminage comme le montre le [Tableau VI-4](#). Par conséquent, la densité des particules diminue tout comme la contrainte d'Orowan.

	10BRTH	10BRTHLa3TH3
$r_{nb} \text{ nm}$	1,10	1,14
$N \cdot 10^{23} m^{-3}$	3,57	3,26

Tableau VI-4 : Caractéristiques de la nano-précipitation de l'état de référence ferritique 10BRTH et après l'opération de laminage à l'état ferritique 10BRTHLa3TH3. Rayon moyen et densité.

Ainsi, l'effet combiné des traitements thermiques et de la mise en forme à froid réduit la fraction de ferrite non transformée ce qui est cohérent avec la légère altération de la nano-précipitation. En effet, le [Chapitre IV](#) avait montré que la diminution de la fraction de la ferrite non transformée s'accompagnait d'une détérioration de la nano-précipitation. Néanmoins, dans ce dernier cas, les grains ont largement évolué (taille, morphologie et orientations cristallographiques).

CONCLUSION DU CHAPITRE VI

Ce chapitre avait pour objectif d'examiner si les nuances ODS ferrito-martensitiques comportant de la ferrite non transformée conservaient l'avantage des nuances ferrito-martensitique vis-à-vis de la mise en forme. Les conclusions ci-après peuvent être soulignées :

- La mise en œuvre de la gamme de fabrication alternant des phases de laminage et de traitements thermiques dès lors que le critère de dureté $Hv_{10} = 380$ est atteint permet d'accéder à un niveau de déformation important $\overline{\varepsilon_{ln}} \approx 100\%$. Par conséquent, il est possible de mettre en forme les nuances martensitiques comportant de la ferrite non transformée.
- Le critère de dureté cité précédemment a été déterminé en se basant sur l'endommagement de la nuance 10Cr ODS. Une dureté maximale de $Hv_{10} = 406$ est identifiée et apparaît cohérente avec les limites déterminées dans le cadre d'autres études sur les nuances d'aciers ODS.
- Dans l'optique de réduire la dureté à l'issue du laminage, une recherche de la température idéale du traitement thermique a été effectuée. Le traitement à la température de 1050°C pendant une heure semble être le meilleur compromis pour tirer profit au maximum du changement de phases sans risquer de détériorer la nano-précipitation ou d'engendrer des modifications de la composition chimique élémentaire.
- La fraction de ferrite non transformée diminue faiblement (-7%) à l'issue de l'opération de mise en forme. Cette diminution est cohérente avec la légère altération de la nano-précipitation. Des variations de la microstructure (taille et morphologie des grains et de leur orientation cristallographique) sont constatées à l'issue de la gamme de laminage. Les nuances ferrito-martensitiques ODS sont donc capables d'être mise en forme sans trop altérer la fraction de ferrite non transformée.
- Le suivi de la dureté en fonction de la déformation montre une évolution très différente selon que le matériau est renforcé ou non renforcé. Il ne faut que quelques passes élémentaires de déformation pour identifier la pente caractéristique de l'évolution $Hv_{10} = f(\varepsilon_{ln})$. Pour les nuances renforcées, la valeur du coefficient directeur de cette régression $Hv_{10} = f(\varepsilon_{ln})$ permet d'une part, de prédire les gammes de laminage et d'autre part, d'anticiper d'éventuelles difficultés à la mise en forme pour certaines nuances. Les nuances les plus performantes en fluage semblent aussi les plus complexes à mettre en forme (10 et 12Cr ODS).

Conclusion et perspectives

Dans l'optique d'améliorer les performances des futurs réacteurs à neutrons rapides et refroidi au sodium, de nouveaux matériaux de cœur sont nécessaires. Dans cette thèse, ce sont les aciers ODS martensitiques qui ont été étudiés. Certains aciers ODS martensitiques possèdent la particularité de conserver une phase ferritique à haute température, au-delà du changement de phases et qui n'est pas prévue par les calculs d'équilibres thermodynamiques avec les bases de données actuelles. Cette phase de ferrite non transformée est réputée, selon la bibliographie, apporter des bénéfices sur les propriétés mécaniques, notamment en fluage. Ainsi, ces nouveaux matériaux pourraient allier les qualités des aciers ODS martensitiques (en terme de mise en forme) et des aciers ODS ferritiques (vis-à-vis des propriétés de fluage). Pour étudier cette option, quatre nuances d'aciers ODS martensitiques contenant 9, 10, 11 et 12%*m Cr* ont été élaborées. La composition chimique (à l'exception du chrome) et le broyage des poudres sont comparables pour ces quatre nuances.

A partir des données expérimentales fournies dans cette thèse, les conclusions et perspectives suivantes peuvent être formulées.

- Les quatre nuances, indépendamment de leur teneur en chrome, contiennent de la ferrite non transformée. Les fractions volumiques de ferrite sont variables selon la teneur en chrome ; 50% pour les nuances 10 et 12Cr ODS, 25% pour la nuance 9Cr ODS et 10% pour la nuance 11Cr ODS. Ces valeurs sont obtenues pour des consolidations par extrusion à chaud. Les paramètres de consolidation semblent influencer les fractions de ferrite non transformée. Ainsi, il a été constaté qu'une température de filage de 1050°C était plus favorable à l'obtention d'importantes fractions de ferrite non transformée qu'une température de 1100°C.

Pour investiguer davantage ce comportement, il serait nécessaire de consolider des poudres à des températures plus basses que 1050°C.

- A température ambiante, la ferrite non transformée est indiscernable de la ferrite issue de l'austénite. Ainsi, la ferrite non transformée a été observée au sein d'une structure martensitique, laquelle est formée à partir du refroidissement rapide de l'austénite. Le discernement est rendu possible par l'Indice de Qualité (mesures EBSD) qui est différent dans la martensite et la ferrite. Ce critère permet l'identification de deux microstructures élémentaires, lesquelles ont été reliées à la ferrite non transformée et à la martensite, dont les fractions surfaciques ont été quantifiées. La microstructure élémentaire identifiée pour la ferrite non transformée est composée de grains orientés suivant la texture de fibre $\langle 110 \rangle \parallel ED$. La martensite est constituée de grains équiaxes d'orientations cristallographiques aléatoires, même si une faible texture $\langle 110 \rangle \parallel ED$ reste observée. La taille des îlots de ferrite non transformée est de l'ordre de 5 μm de large et 100 μm de long (parallèle à la direction d'extrusion) Par ailleurs, un écart de dureté est aussi observé entre la ferrite non transformée et la martensite, cette dernière présentant une dureté supérieure.

Les zones identifiées comme étant des îlots de ferrite non transformée dans la matrice martensitique présentent donc des propriétés microstructurales qui lui sont propres (orientation cristallographique, Indice de Qualité, dureté).

Pour poursuivre l'analyse microstructurale de la ferrite non transformée, il serait nécessaire de déterminer statistiquement si la nano-précipitation est différente au sein de la ferrite non transformée par rapport au reste du matériau, ce qui pourrait expliquer notamment les écarts de dureté. De même, dans le but de déterminer la nature précise des zones associées à la ferrite non transformée, des observations *in situ* d'évolution de microstructure, durant le changement de phases, pourraient être effectuées.

- Les réponses dilatométriques des nuances à ferrite non transformée révèlent un comportement très singulier comparativement aux nuances classiques de composition voisine, notamment en ce qui concerne les coefficients de dilatation thermique, les températures de début et de fin de changement de phases, ainsi que les vitesses critiques de trempe. Les coefficients de dilatation thermique varient de part et d'autre du changement de phases. Cette variation permet la quantification de la fraction de ferrite non transformée. Les enthalpies de changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ sont réduites pour les échantillons comportant de la ferrite non transformée, permettant d'aboutir à une méthode de quantification de la fraction de ferrite non transformée complémentaire à celles basées sur l'EBSD et la dilatométrie.
- La stabilité de la ferrite non transformée a été constatée lors d'un traitement *in situ* d'une heure lequel était précédé d'un traitement thermique *ex situ* de 10 h à 1050°C. En conséquence, la ferrite non transformée est stable à 1050°C pendant au moins onze heures. En revanche, il est possible de réduire significativement la fraction de ferrite non transformée avec des traitements à très haute température (1350°C).
- Les calculs à l'équilibre thermodynamique effectués, via l'outil ThermoCalc à partir des compositions chimiques des nuances de cette étude, prédisent qu'à 1050°C, les quatre nuances sont austénitiques. Les analyses expérimentales réalisées sur les nuances non renforcées sont en accord avec ces prédictions pour ce qui est des domaines d'existence de phases. Les températures de changement de phases sont légèrement différentes du fait de la vitesse de chauffe expérimentale qui est éloignée des conditions d'équilibres. Seule la nuance 12%*m Cr* non renforcée n'est pas tout à fait en accord avec les calculs thermodynamiques puisque ces derniers la situent en bordure du domaine biphasé, mais dans le domaine 100% austénitique, alors que l'expérience démontre l'existence de ferrite à haute température. Pour ce qui est des nuances renforcées, les quatre nuances présentent de la ferrite non transformée à 1050°C, qui n'est pas prédite par les calculs thermodynamiques réalisés.

La composition chimique a été quantifiée à des échelles compatibles avec celle des domaines de ferrite non transformée. Les ségrégations chimiques d'éléments alphasènes et gammagènes n'ont pas permis d'expliquer la présence et la stabilité de la ferrite non transformée, si l'on se réfère aux bases thermodynamiques existantes. Néanmoins, la fabrication des aciers ODS

et notamment le broyage peut perturber la composition chimique (pollution) et donc les diagrammes d'équilibre de phases. Il serait nécessaire à l'avenir, de disposer d'une barre d'erreur en équivalent chrome et nickel tenant compte de la fabrication par broyage. Ces pollutions et variations chimiques pourraient jouer un rôle sur les équilibres de phases.

- Les calculs ThermoCalc ne semblent pas capables de correctement prendre en compte l'ensemble des phases en présence à haute température, à commencer par les précipités pyrochlores $Y_2Ti_2O_7$.

Afin de se rapprocher davantage des conditions d'équilibre (et donc des calculs ThermoCalc), des recuits très longs seraient nécessaires, à des températures qui permettent de préserver la fine nano-précipitation.

- Le traitement à très haute température (1350°C) diminue la fraction de ferrite non transformée. Ce traitement provoque aussi d'importantes variations microstructurales comme l'augmentation de la taille des nano-précipités (donc une diminution de leur densité). De manière inattendue, ces évolutions affectent aussi les températures de transition (qui diminuent) et l'enthalpie de changement de phases (qui augmente). Les caractéristiques des nuances ODS ainsi traitées se rapprochent de celles de la nuance non renforcée équivalente. Ce traitement à 1350°C mériterait d'être complété par une analyse chimique *ex situ* pour s'assurer que la composition chimique est restée similaire ou pour évaluer des changements de composition élémentaire du fait des très hautes températures.

- Les résultats acquis montrent une corrélation entre la densité de précipités et la fraction de ferrite non transformée. Une distribution fine et dense est généralement associée à une fraction de ferrite non transformée importante. Plusieurs *scénarii* ont été proposés pour tenter d'expliquer ce lien. Il peut notamment être supposé que l'adjonction de nano-précipités pourrait modifier très localement la composition chimique élémentaire par piégeage de soluté ou échange à haute température avec la matrice. Il est aussi possible d'imaginer une modification de la cinétique de diffusion des espèces chimiques laquelle serait perturbée par des caractéristiques microstructurales (le rôle la densité de lacunes et de l'oxygène qui peut modifier la diffusion par exemple) générées par les procédés d'élaboration.

Du point de vue expérimental, il pourrait être judicieux d'étudier la stabilité en température de la ferrite non transformée en jouant sur la quantité de renforts et donc de nano-précipités au sein des matériaux à l'image des études japonaises [32].

Pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes à l'origine de la présence de la ferrite non transformée, il serait nécessaire d'investiguer la composition chimique locale à haute température, à une échelle proche de celle des nano-oxydes, afin d'identifier les potentiels échanges d'espèces entre les précipités et la matrice.

- Les résultats de fluage de ces nuances à ferrite non transformée montrent des propriétés parmi les meilleures des nuances martensitiques. Toutefois, le rôle de la ferrite non transformée ne peut pas être intrinsèquement explicité car sa fraction volumique est généralement corrélée à

la densité de nano-précipités. Il est donc difficile d'attribuer ces bonnes propriétés de fluage à la présence de la seule phase de ferrite non transformée. Par ailleurs, les propriétés de fluage obtenues restent en deçà de celles des aciers ODS ferritiques sollicitées en sens long, même pour des fractions de ferrite non transformée de l'ordre de 50%. Néanmoins, ces résultats représentent un progrès important en comparaison des nuances martensitiques élaborées jusqu'ici. L'étude prospecte aussi l'effet de différents traitements thermiques. Les différents états métallurgiques, issus de ces traitements, montrent que les variations de la dispersion des nano-précipités influencent les vitesses de fluage secondaire, en cohérence avec un mécanisme de fluage dislocationnel. En revanche, aux faibles contraintes, une part de fluage diffusif ne doit pas être exclue. Par ailleurs, il a été montré que l'état martensitique revenu est apparemment moins favorable comparé à l'état purement ferritique : la durée de vie est réduite et la vitesse de fluage est accrue.

Le plan d'essais de fluage détaillé dans ces travaux mériterait d'être complété, d'une part pour disposer de statistiques plus importantes (notamment sur les temps à rupture), et d'autre part pour explorer de plus faibles charges ($< 150 \text{ MPa}$).

- La mise en forme des nuances martensitiques comportant de la ferrite non transformée a été étudiée. La présence de la ferrite non transformée ne semble pas altérer la capacité de mise en forme de ces nuances. Malgré des quantités de ferrite non transformée variables et significatives, toutes les nuances se déforment correctement si le suivi de l'évolution de la dureté est rigoureusement effectué, de manière à ne pas dépasser un seuil d'écrouissage critique mis en évidence dans ces travaux. Les déformations logarithmiques qui ont été atteintes sont de l'ordre de 100% pour toutes les nuances.

Il sera nécessaire, à l'avenir, de tenter d'évaluer ces nuances vis-à-vis du laminage à pas de pèlerins. Le processus de laminage (déformation et traitements thermiques) ne semble pas influencer significativement la fraction de ferrite non transformée. Cependant, un état déformé (déformation logarithmique totale de 40%) a été testé en fluage, et ses propriétés sont au moins équivalentes, voire meilleures, que celles d'une éprouvette avant laminage.

« La mayonnaise ne prenait pas. L’alliage était si faux qu’à rebours des lois de la thermodynamique j’aurais trouvé l’œuf intact et l’huile pure après une heure de mélange acharné. »

Raphaël Enthoven, *Le Temps gagné*, 2020.



Chapitre VII.

Annexes

« Si vous tenez à être l'ami d'une girafe,
ne dites surtout pas de mal de son cou.

C'est son bien le plus précieux. »

Roald Dahl, *La Girafe, le pélican et moi*, 1985.

Contenu du chapitre

VII.1. Clefs des nuances.....	235
VII.1.1. Clefs de la nuance 9Cr ODS.....	235
VII.1.1.1. Etat brut de filage : 9BRBF.....	235
VII.1.1.2. Etat ferritique de référence : 9BRTH.....	236
VII.1.1.3. Données de SAXS.....	236
VII.1.1.4. Propriétés thermiques et microstructurales.....	237
VII.1.2. Clefs de la nuance 10Cr ODS.....	238
VII.1.2.1. Etat brut de filage : 10BRBF.....	238
VII.1.2.2. Etat ferritique de référence : 10BRTH.....	238
VII.1.2.3. Etat ferritique vieilli : 10BRTTS.....	239
VII.1.2.4. Données de SAXS.....	239
VII.1.2.5. Propriétés thermiques et microstructurales.....	240
VII.1.3. Clefs de la nuance 11Cr ODS.....	241
VII.1.3.1. Etat brut de filage : 11BRBF.....	241
VII.1.3.2. Etat ferritique de référence : 11BRTH.....	241
VII.1.3.3. Etat martensitique revenu : 11BRMR.....	242
VII.1.3.4. Données de SAXS.....	242
VII.1.3.5. Propriétés thermiques et microstructurales.....	243
VII.1.4. Clefs de la nuance 12Cr ODS.....	244
VII.1.4.1. Etat brut de filage : 12BRBF.....	244
VII.1.4.2. Etat ferritique de référence : 12BRTH.....	244
VII.1.4.3. Etat ferritique vieilli : 12BRTTS.....	245
VII.1.4.4. Etat ferritique laminé : 12BRTHLaTHL.....	245
VII.1.4.5. Données de SAXS.....	246
VII.1.4.6. Propriétés thermiques et microstructurales.....	246

VII.2. Etudes dialtométriques préliminaires	247
VII.2.1. Sens de prélèvement des éprouvettes de dilatométrie et vitesse de chauffe.....	247
VII.2.1.1. Effet du sens de prélèvement lors d'un chauffage lent.....	248
VII.2.1.2. Effet du sens de prélèvement lors d'un chauffage rapide.....	249
VII.2.1.3. Synthèse de l'effet du sens de prélèvement	250
VII.2.2. Effet de l'état métallurgique sur les températures de changement de phases	251
VII.2.3. Sensibilité du coefficient de dilatation thermique au chauffage	253
VII.3. Diagrammes TRC.....	255
VII.3.1. Nuance 9Cr ODS et 9Cr.....	255
VII.3.1.1. Issue de l'extrusion à chaud.....	255
VII.3.1.2. Issue de la compaction isostatique à chaud	256
VII.3.2. Nuance 10Cr ODS et 10Cr	256
VII.3.3. Nuance 11Cr ODS et 11Cr	257
VII.3.4. Nuance 12Cr ODS et 12Cr	258
VII.4. Cycle thermique de référence.....	259
VII.5. Comparaisons du cycle thermique de filage et de CIC	260
VII.6. Nano-précipitation : SAXS & MET	261
VII.7. Indicateur de la contrainte d'Orowan.....	263
VII.8. Codes matière SRMA	267

Chapitre VII. Annexes

VII.1. CLEFS DES NUANCES

VII.1.1. Clefs de la nuance 9Cr ODS

VII.1.1.1. Etat brut de filage : **9BRBF**

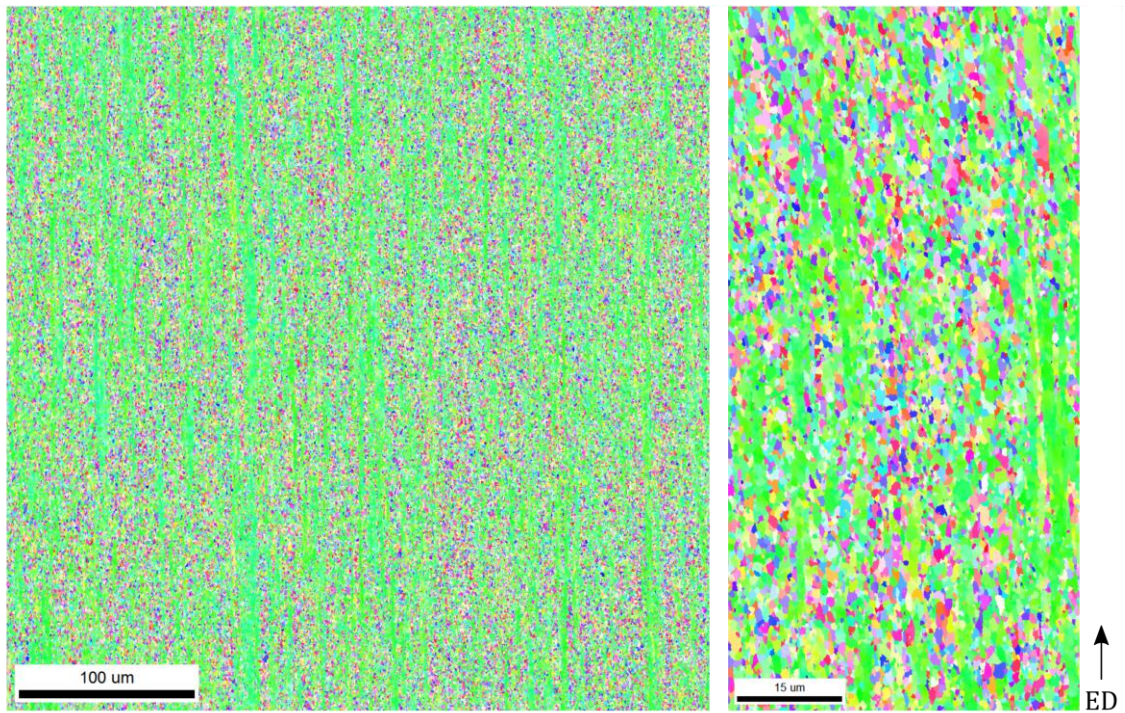


Figure VII-1 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 9Cr ODS à l'état brut de filage.

VII.1.1.2. Etat ferritique de référence : **9BRTH**

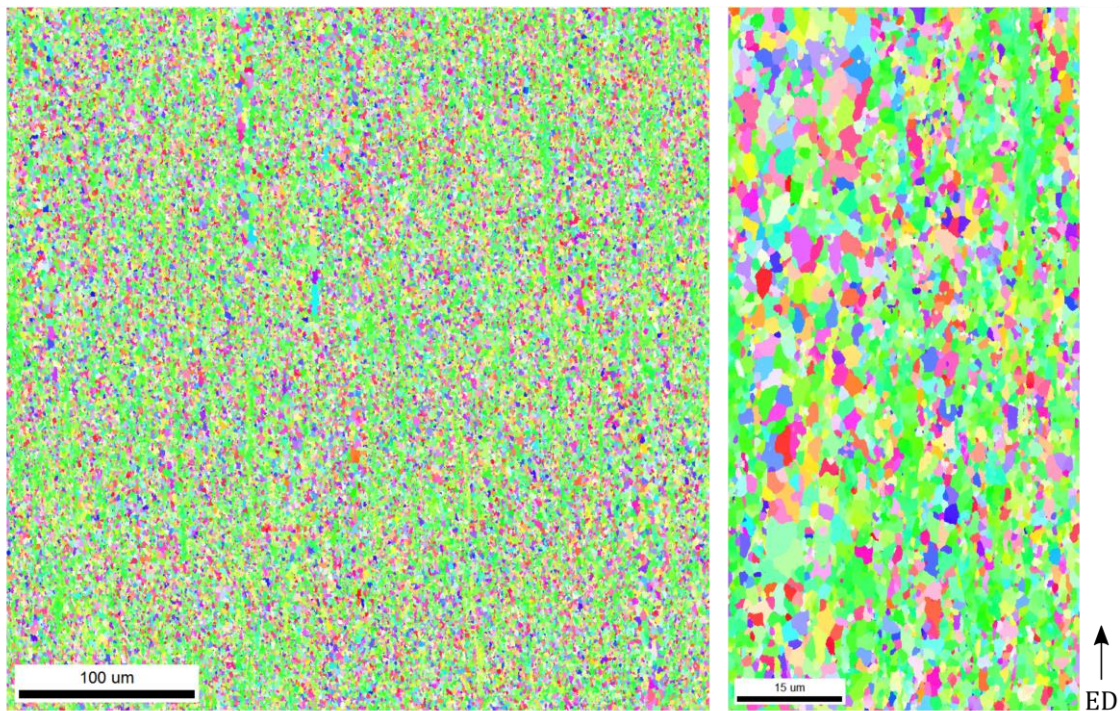


Figure VII-2 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 9Cr ODS à l'état ferritique de référence.

VII.1.1.3. Données de SAXS

La Figure VII-3 présente les courbes de diffusion et les distributions en volume des nano-précipités pour les nuances 9BRBF, 9BRTH et 9BRHIP.

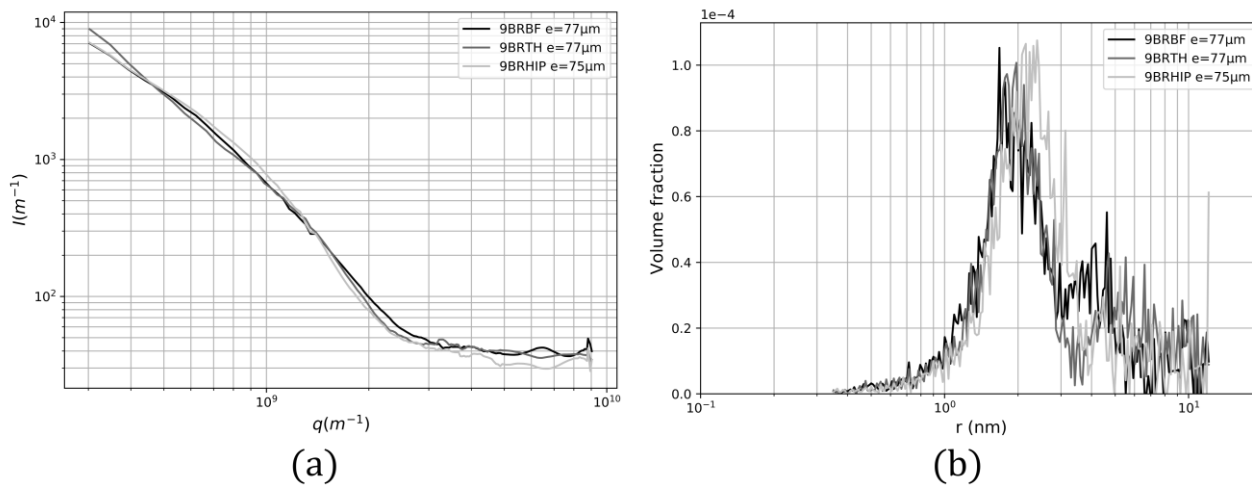


Figure VII-3 : Données de SAXS des états de référence de la nuance 9Cr ODS, courbes de diffusion (a) et distributions des nano-précipités en volume (b).

VII.1.1.4. Propriétés thermiques et microstructurales

	DSC			Microstructure			Nano-précipitation		$f_{\alpha_{NT}}^{dilato.}$ (%)
	A_{c1} (°C)	A_{c1} (°C)	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}$ (J/g)	$\overline{Surface}$ (μm^2)	$\overline{L}_{longitudinal}^{Intercept}$ (μm)	$\overline{L}_{transverse}^{Intercept}$ (μm)	r_{nb} nm	N · 10 ²³ m ⁻³	
9BRBF	874,0	950,3	7,703	0,61	0,56	0,53	1,07	3,59	20,7
9BRTH	—	—	—	1,27	0,80	0,84	1,09	3,30	—

Tableau VII-1 : Propriétés du changement de phases mesurées par DSC, microstructurales obtenues sur les cartographies 100 * 50 μm^2 et nano-précipitation des différents états de la nuance 9Cr ODS.

VII.1.2. Clefs de la nuance 10Cr ODS

VII.1.2.1. Etat brut de filage : **10BRBF**

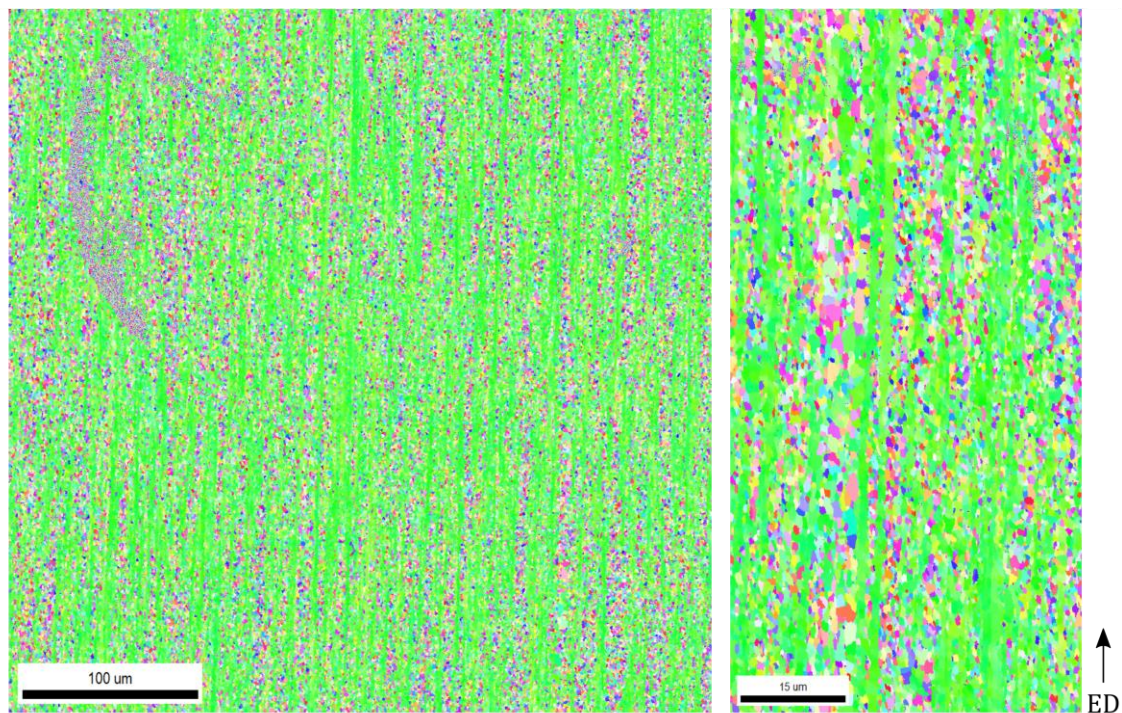


Figure VII-4 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 10Cr ODS à l'état brut de filage.

VII.1.2.2. Etat ferritique de référence : **10BRTH**

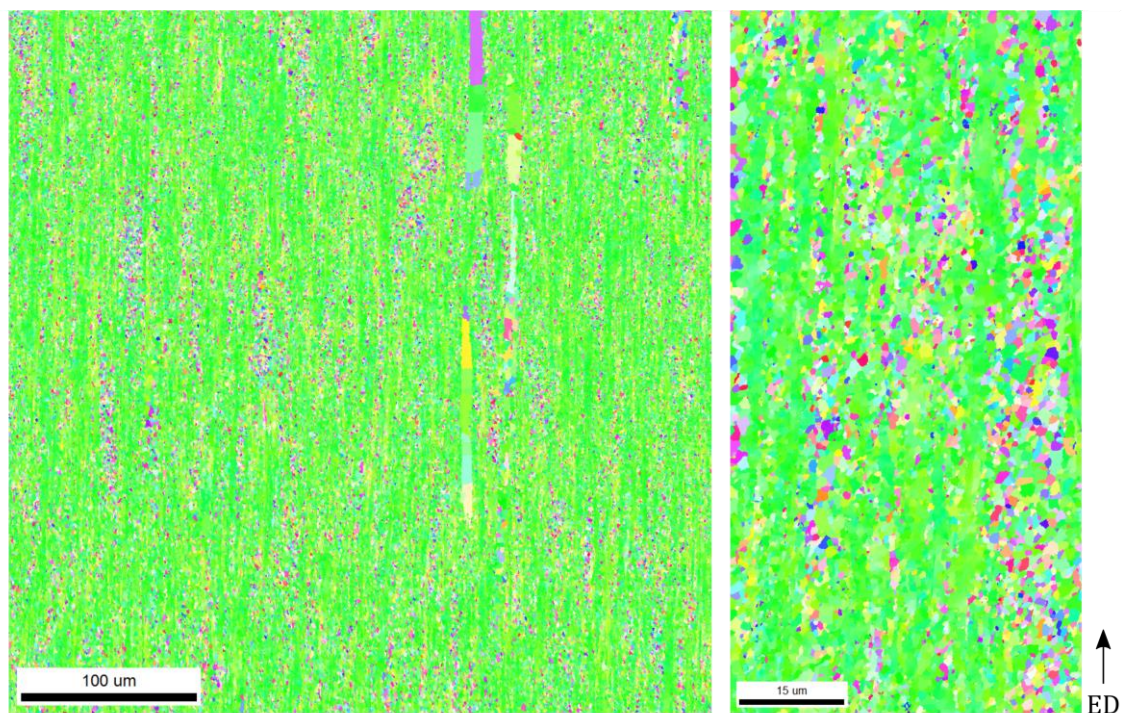


Figure VII-5 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 10Cr ODS à l'état ferritique de référence.

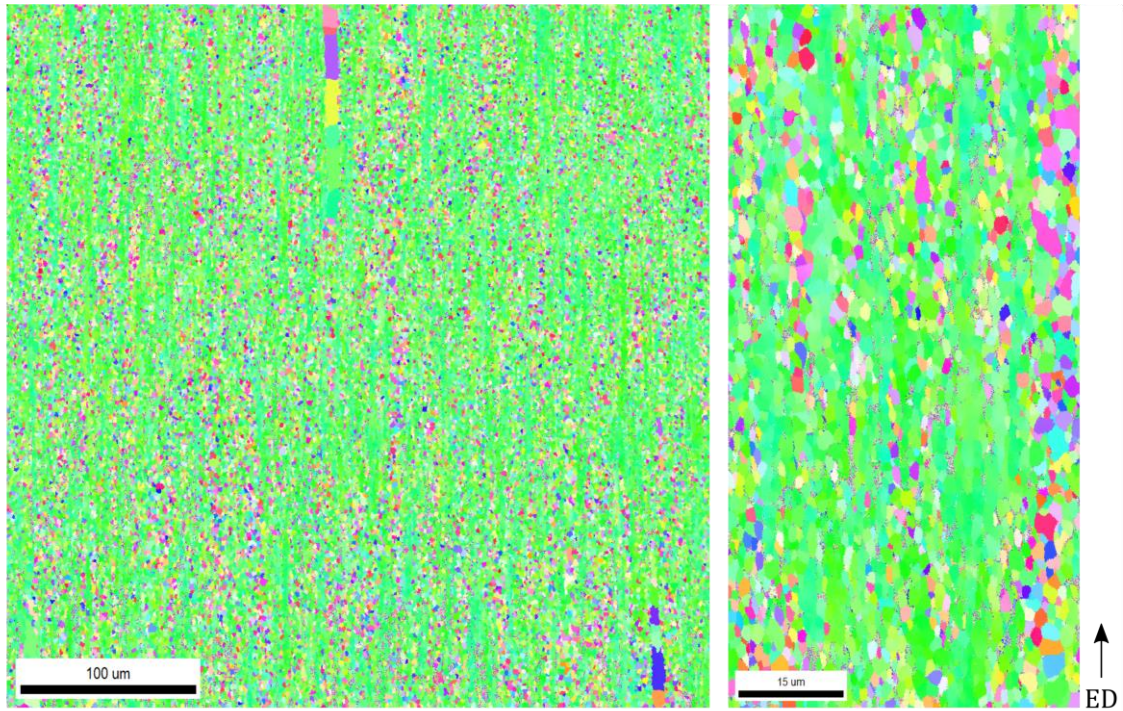
VII.1.2.3. Etat ferritique vieilli : **10BRTTS**

Figure VII-6 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 10Cr ODS à l'état ferritique vieilli.

VII.1.2.4. Données de SAXS

La Figure VII-7 présente les courbes de diffusion et les distributions en volume des nano-précipités pour les nuances 10BRBF, 10BRTH et 10BRTTS.

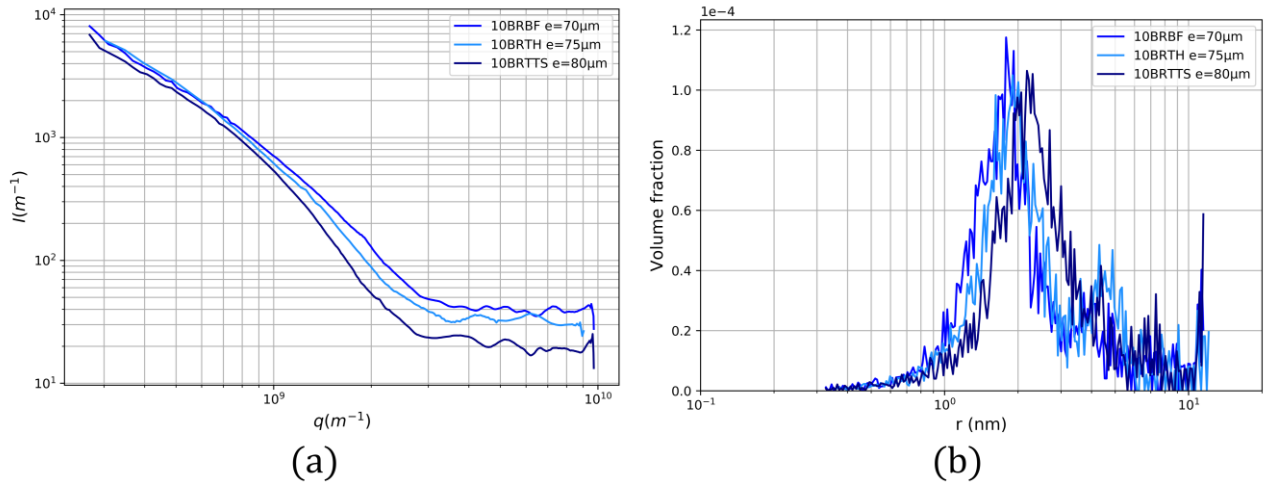


Figure VII-7 : Données de SAXS des états de référence de la nuance 10Cr ODS, courbes de diffusion (a) et distributions des nano-précipités en volume (b).

VII.1.2.5. Propriétés thermiques et microstructurales

	DSC			Microstructure			Nano-précipitation		$f_{\alpha_{NT}}^{dilato.}$ (%)
	A_{c1} (°C)	A_{c1} (°C)	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}$ (J/g)	$\overline{Surface}$ (μm^2)	$\overline{L}_{longitudinal}^{Intercept}$ (μm)	$\overline{L}_{transverse}^{Intercept}$ (μm)	r_{nb} nm	N . $10^{23} m^{-3}$	
10BRBF	914,0	964,1	5,055	0,58			1,02	4,56	43,6
10BRTH	—	—	—	1,12	0,76	0,89	1,10	3,57	—
10BRTTS	893,8	958,1	6,520	1,20	0,65	0,81	1,08	3,08	41,0

Tableau VII-2 : Propriétés du changement de phases mesurées par DSC, microstructurales obtenues sur les cartographies $100 * 50 \mu m^2$ et nano-précipitation des différents états de la nuance 10Cr ODS.

VII.1.3. Clefs de la nuance 11Cr ODS

VII.1.3.1. Etat brut de filage : **11BRBF**

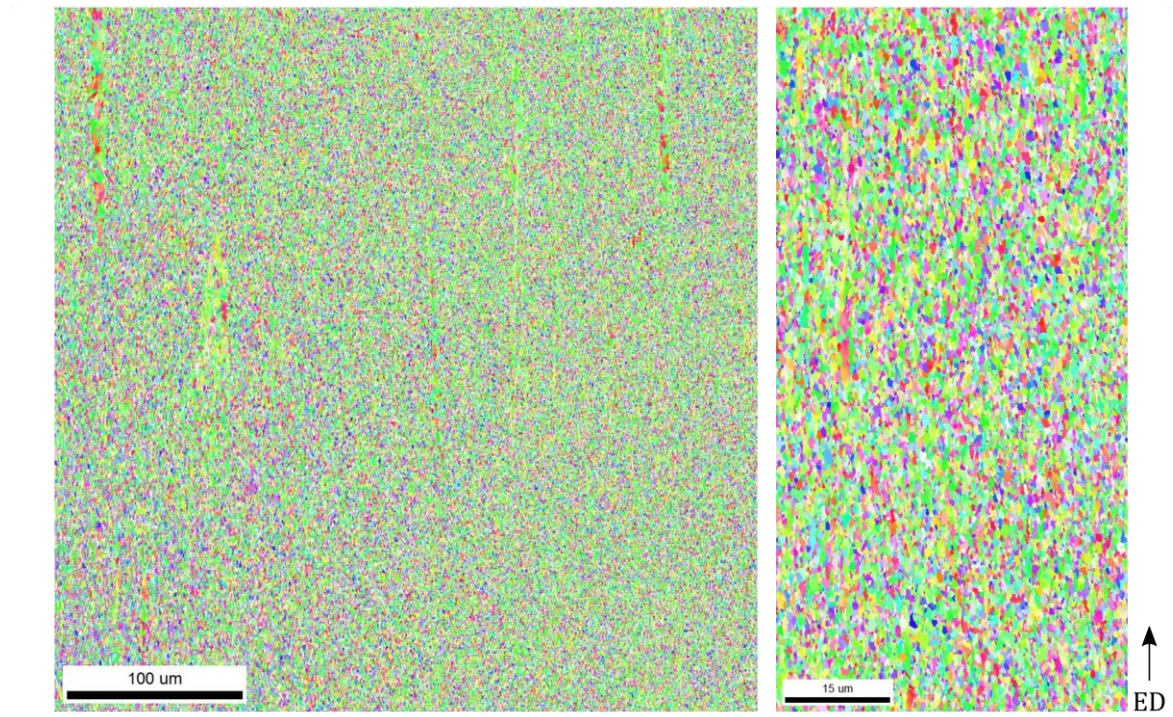


Figure VII-8 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 11Cr ODS à l'état brut de filage.

VII.1.3.2. Etat ferritique de référence : **11BRTH**

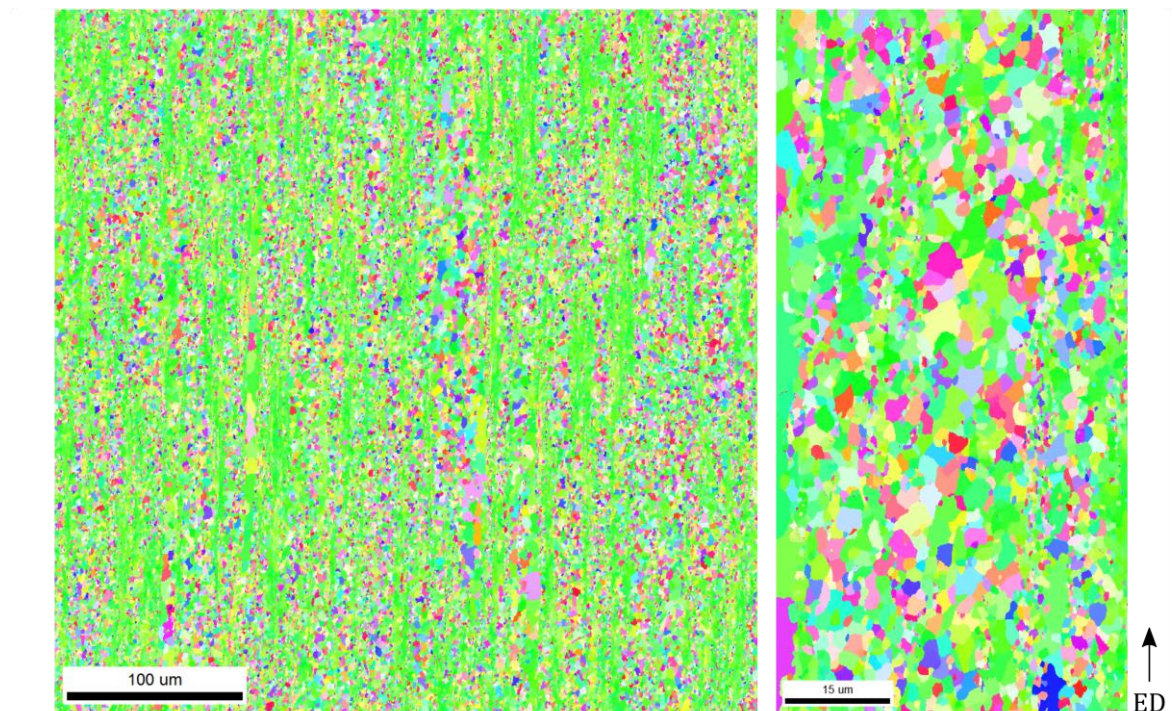


Figure VII-9 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 11Cr ODS à l'état ferritique de référence.

VII.1.3.3. Etat martensitique revenu : **11BRMR**

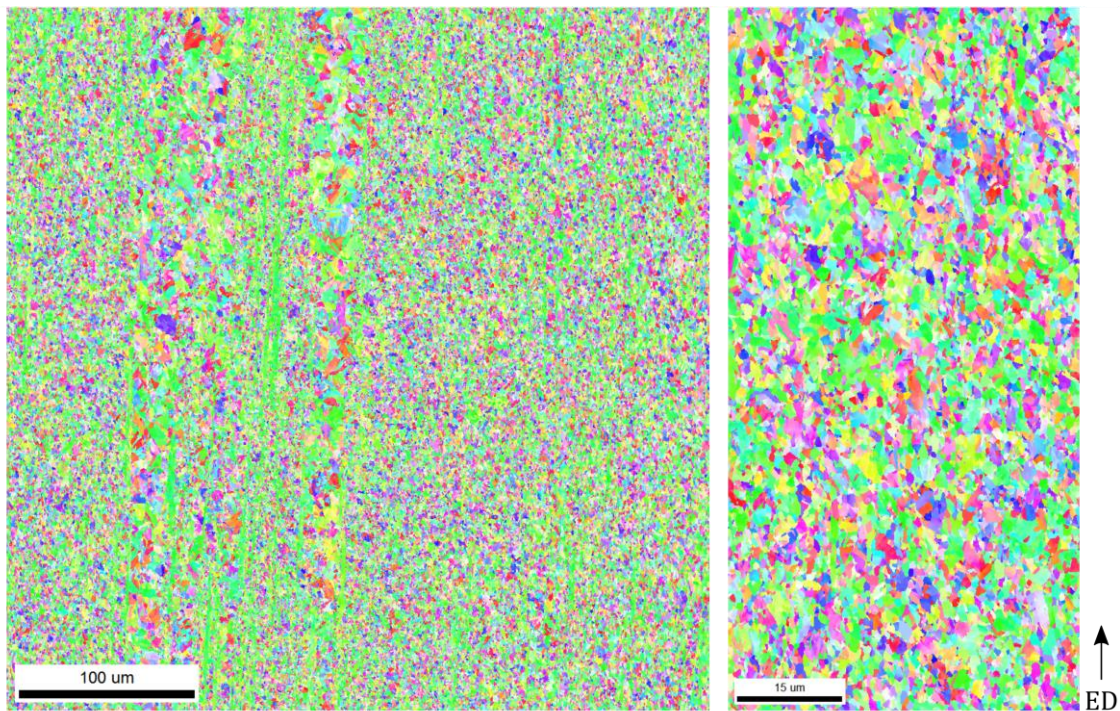


Figure VII-10 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 11Cr ODS à l'état de martensite revenue.

VII.1.3.4. Données de SAXS

La Figure VII-11 présente les courbes de diffusion et les distributions en volume des nano-précipités pour les nuances 11BRBF, 11BRTH et 11BRMR.

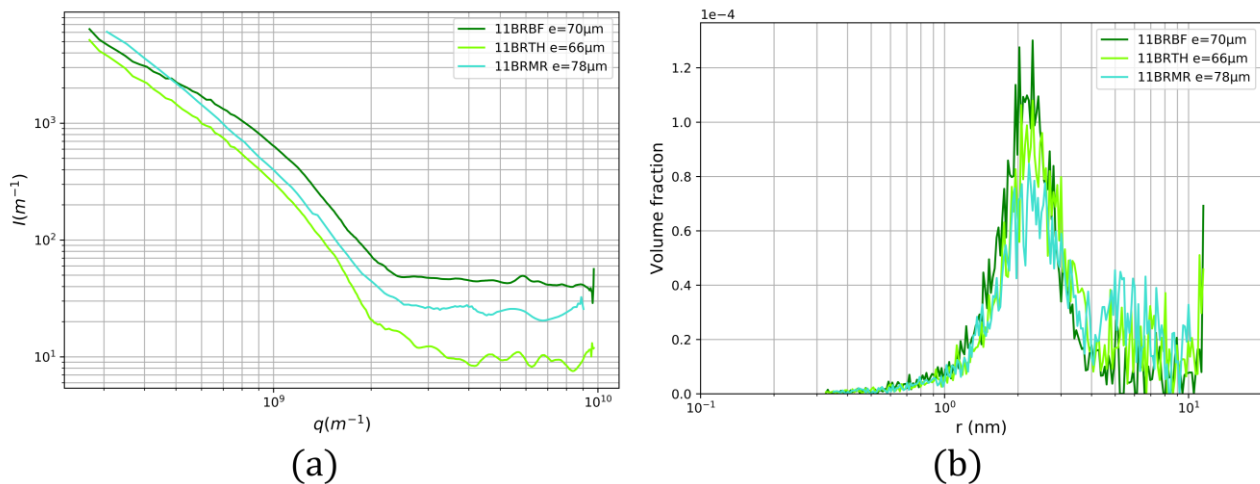


Figure VII-11 : Données de SAXS des états de référence de la nuance 11Cr ODS, courbes de diffusion (a) et distributions des nano-précipités en volume (b).

VII.1.3.5. Propriétés thermiques et microstructurales

	DSC			Microstructure			Nano-précipitation		$f_{\alpha_{NT}}^{dilato.}$ (%)
	A_{c1} (°C)	A_{c1} (°C)	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}$ (J/g)	$\overline{Surface}$ (μm^2)	$\overline{L}_{longitudinal}^{Intercept}$ (μm)	$\overline{L}_{transverse}^{Intercept}$ (μm)	r_{nb} nm	N . $10^{23} m^{-3}$	
11BRBF	866,0	931,2	5,66	0,83	0,36	0,30	1,16	2,91	12,4
11BRTH	—	—	—	1,30	0,84	0,90	1,12	2,54	—
11BRMR	—	—	—	0,51	0,51	0,52	1,13	2,48	—

Tableau VII-3 : Propriétés du changement de phases mesurées par DSC, microstructurales obtenues sur les cartographies $100 * 50 \mu m^2$ et nano-précipitation des différents états de la nuance 11Cr ODS.

VII.1.4. Clefs de la nuance 12Cr ODS

VII.1.4.1. Etat brut de filage : **12BRBF**

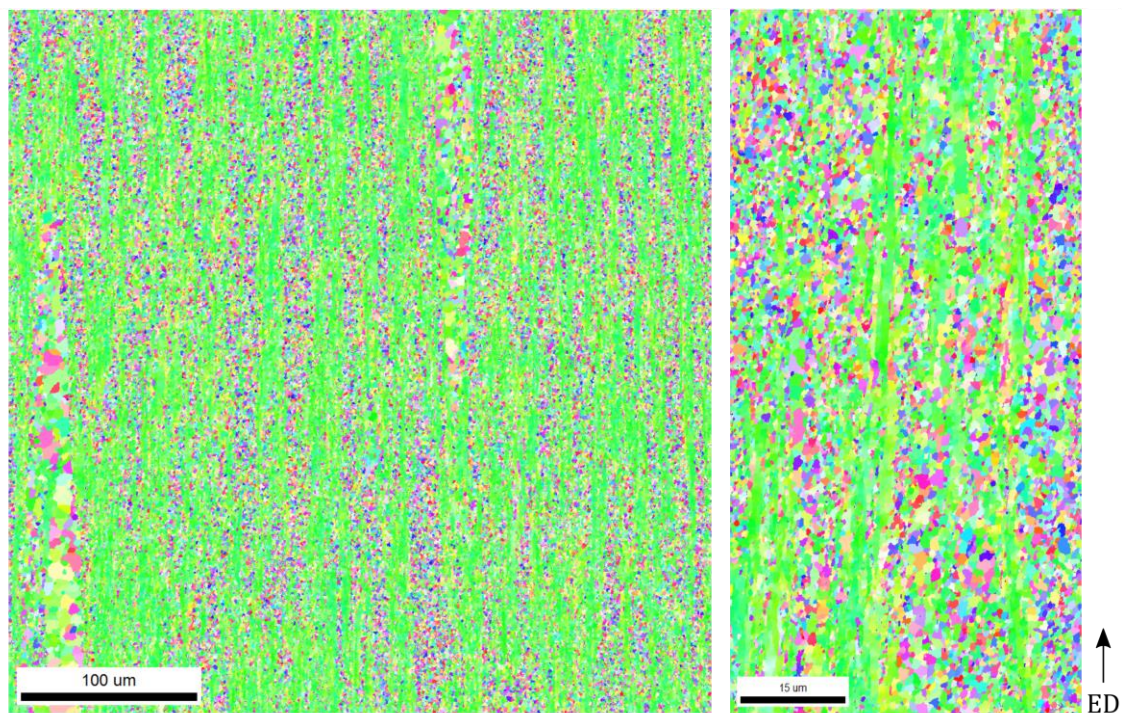


Figure VII-12 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 12Cr ODS à l'état brut de filage.

VII.1.4.2. Etat ferritique de référence : **12BRTH**

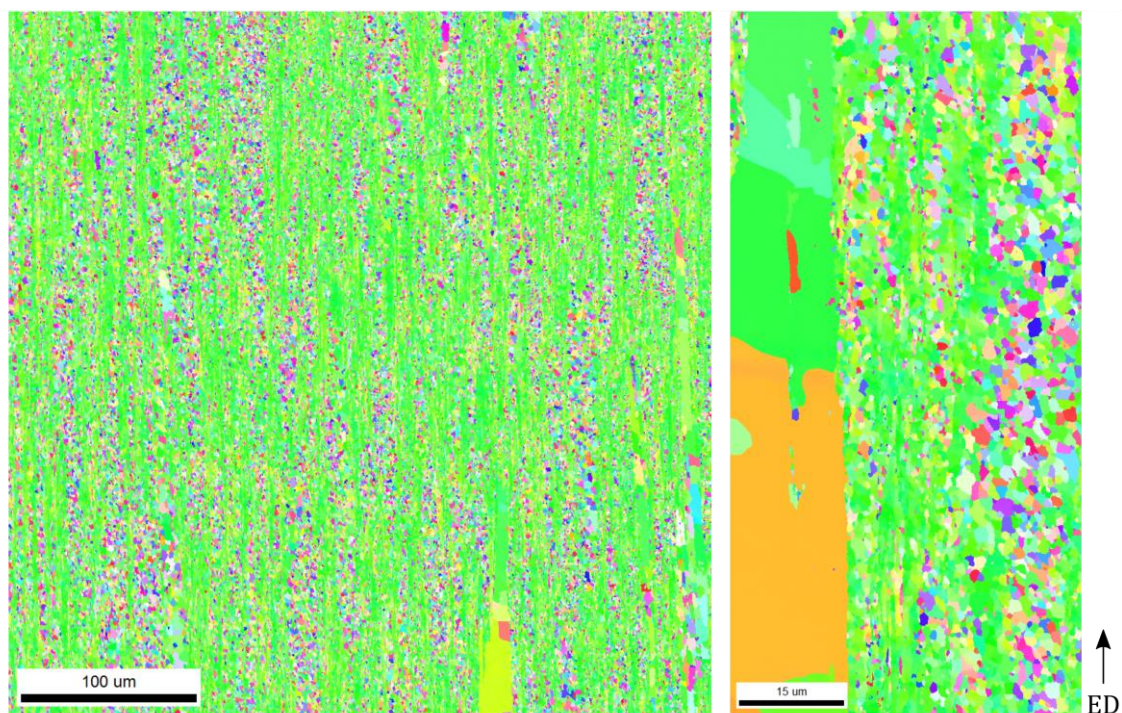


Figure VII-13 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 12Cr ODS à l'état ferritique de référence.

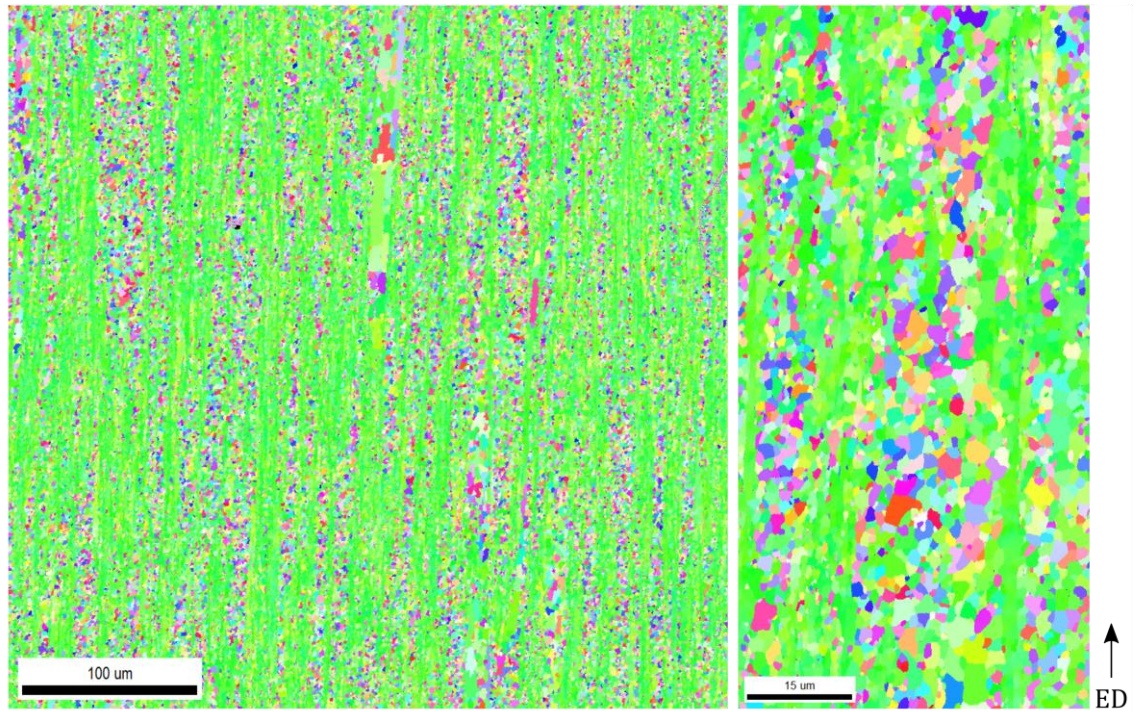
VII.1.4.3. Etat ferritique vieilli : **12BRTTS**

Figure VII-14 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 12Cr ODS à l'état ferritique vieilli.

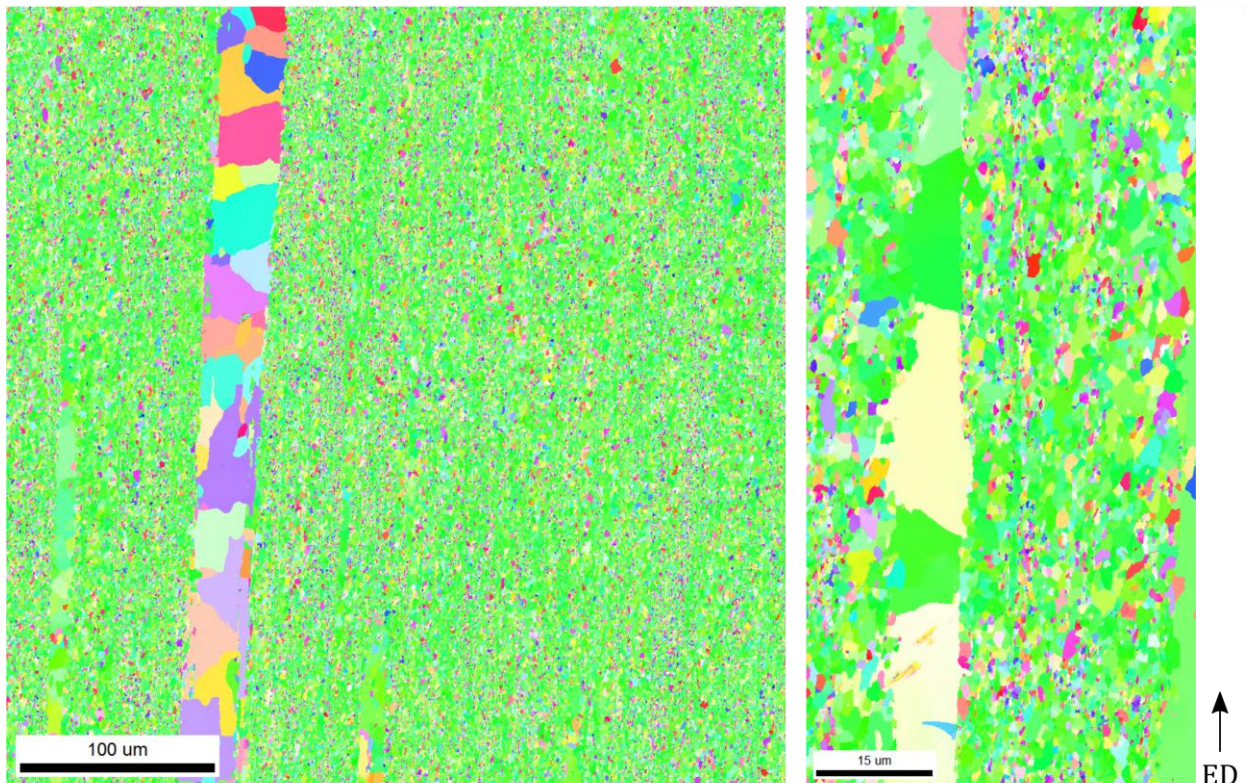
VII.1.4.4. Etat ferritique laminé : **12BRTHLaTHL**

Figure VII-15 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 10Cr ODS à l'état ferritique et laminé (déformation logarithmique totale de 40%). Il s'agit de l'état laminé testé en fluage au Chapitre V..

VII.1.4.5. Données de SAXS

La Figure VII-16 présente les courbes de diffusion et les distributions en volume des nano-précipités pour les nuances 12BRBF, 12BRTH, 12BRTTS et 12BRHIP.

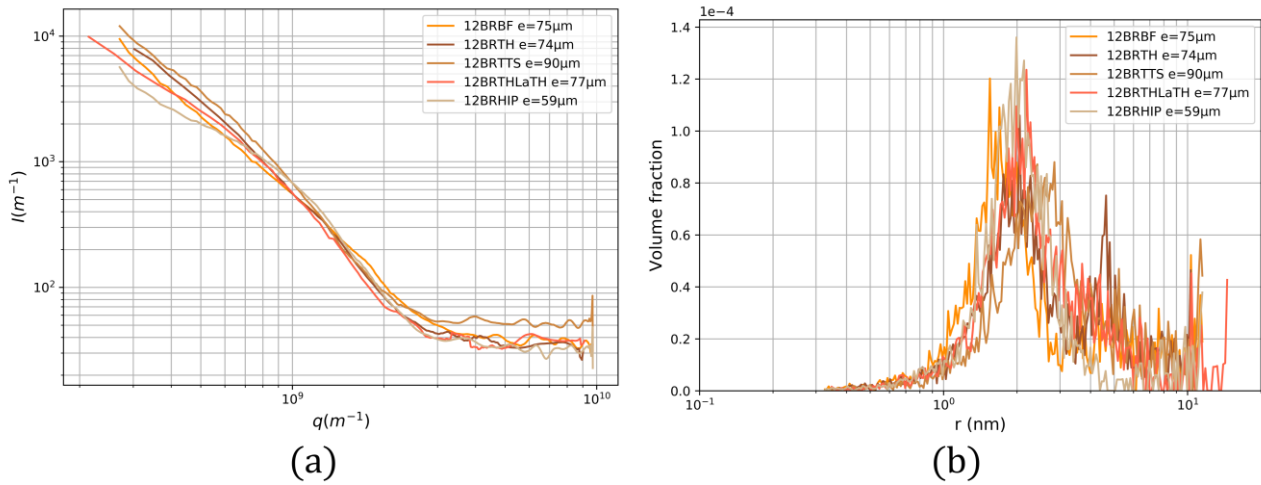


Figure VII-16 : Données de SAXS des états de référence de la nuance 12Cr ODS, courbes de diffusion (a) et distributions des nano-précipités en volume (b).

VII.1.4.6. Propriétés thermiques et microstructurales

	DSC			Microstructure			Nano-précipitation		$f_{\alpha_{NT}}^{dilato.}$ (%)
	A_{c1} (°C)	A_{c1} (°C)	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}$ (J/g)	$\overline{Surface}$ (μm^2)	$\overline{L}_{longitudinal}^{Intercept}$ (μm)	$\overline{L}_{transverse}^{Intercept}$ (μm)	r_{nb} nm	N . $10^{23} m^{-3}$	
12BRBF	927,6	986,0	3,860				1,02	4,32	50,7
12BRTH	—	—	—	1,10	0,70	0,75	1,07	3,31	—
12BRTTS	905,5	982,7	4,998	0,96	0,73	0,67	1,14	2,38	42,9
12BRTHLaTH	—	—	—	0,90	0,76	0,74	1,15	2,90	—

Tableau VII-4 : Propriétés du changement de phases mesurées par DSC, microstructurales obtenues sur les cartographies $100 \times 50 \mu m^2$ et nano-précipitation des différents états de la nuance 12Cr ODS.

VII.2. ETUDES DIALTOMETRIQUES PRELIMINAIRES

VII.2.1. Sens de prélèvement des éprouvettes de dilatométrie et vitesse de chauffe.

Du fait de la texturation des produits filés s'est posé la question du sens de prélèvement des éprouvettes de dilatométrie. Ces éprouvettes sont de tailles identiques pour l'ensemble des essais, à savoir un pavé aux dimensions $12 * 2 * 2 \text{ mm}^3$. Il faut donc fixer l'orientation de la dimension longue (12 mm), dont les variations seront mesurées en dilatométrie. La nuance utilisée ici est la nuance renforcée comportant $10 \text{ m}\%$ de chrome dans l'état brut de filage. Il sera distingué deux vitesses de chauffage : une lente ($1^\circ\text{C}/\text{s}$) et une plus rapide ($10^\circ\text{C}/\text{s}$). Aussi il a été choisi de réaliser deux conditions de refroidissement différentes, une rapide ($-2^\circ\text{C}/\text{s}$) et une lente ($-0,08^\circ\text{C}/\text{s}$).

L'analyse des températures de transformations se fait par la méthode des tangentes (Figure VII-17). Bien que ce soit une méthode qui puisse être très subjective il a été mis en place un protocole numérique reproductible pour rendre les mesures les plus fiables possibles.

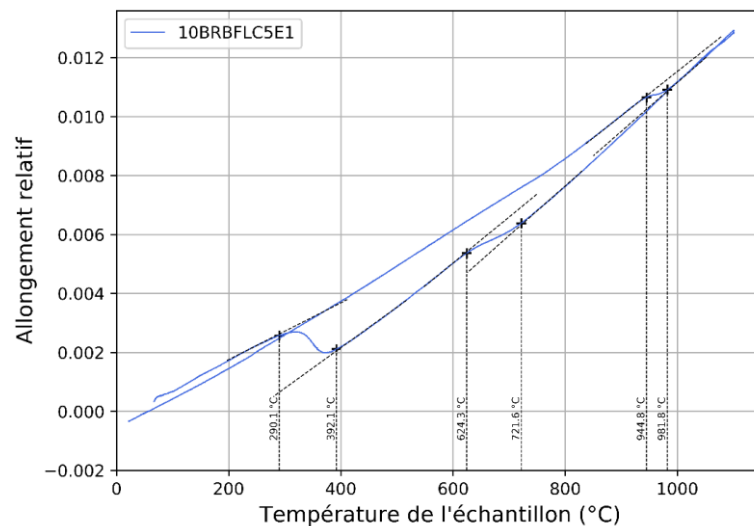


Figure VII-17 : Exemple d'analyse de courbes de dilatométrie par la méthode des tangentes.

VII.2.1.1. Effet du sens de prélèvement lors d'un chauffage lent

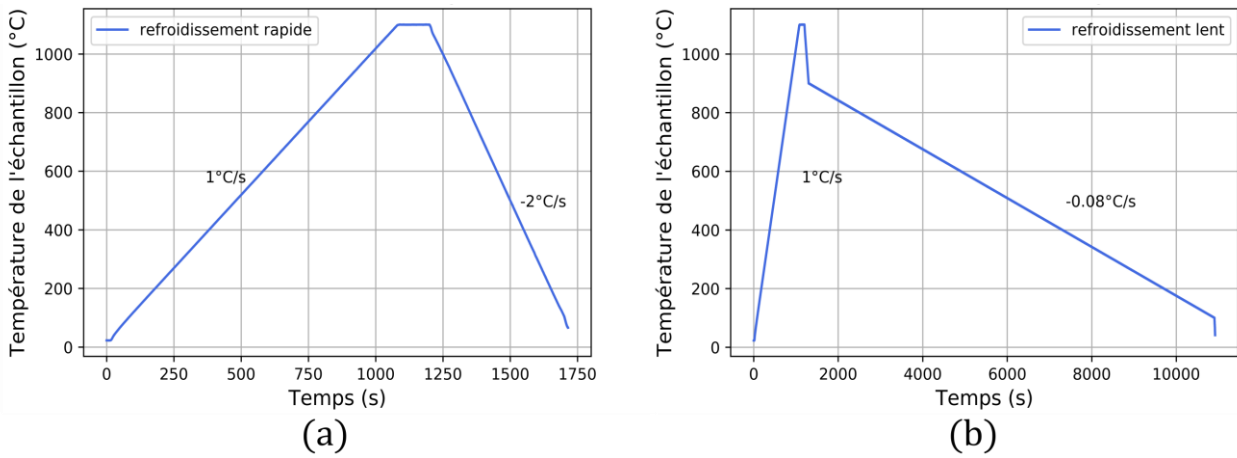


Figure VII-18 : Cycles thermiques d'une chauffe lente et d'un refroidissement rapide (a) ou lent (b).

L'objectif est de réaliser un refroidissement lent et rapide après l'austénisation à 1100°C. Ceci pour étudier l'influence du sens de prélèvement sur la transformation martensitique et ferritique. La procédure de refroidissement lent présente un début de refroidissement rapide afin d'éviter d'exposer l'échantillon à haute température trop longtemps et risquer une décarburation ou une modification trop importante de la chimie de l'échantillon. Le suivi de dilataion dans les deux cas est visible sur la Figure VII-19 :

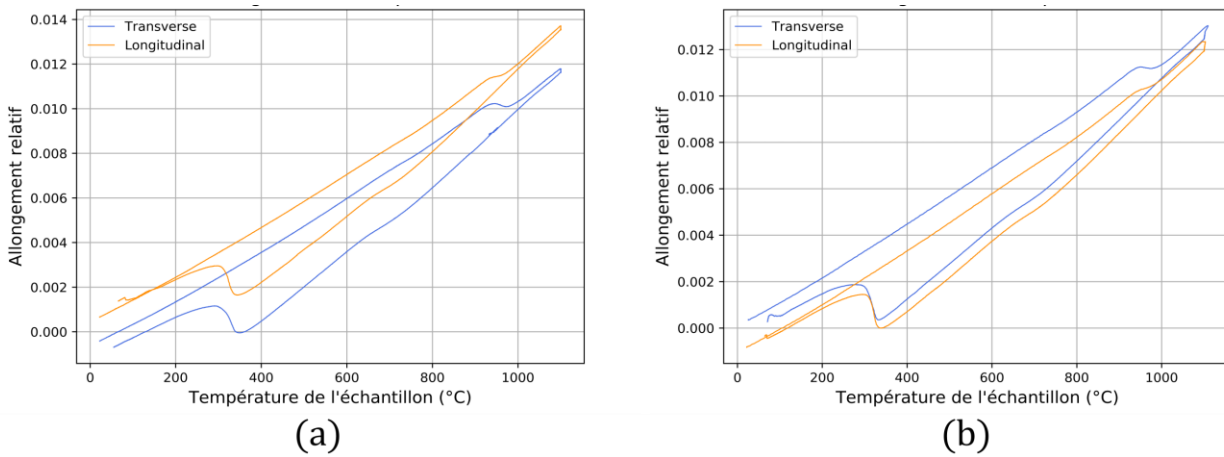


Figure VII-19 : Comparaison du suivi dilatométrique pour un prélèvement transverse et longitudinal lors d'un refroidissement rapide à 2°C/s après une chauffe lente à 1°C/s (a) et lors d'un refroidissement lent 0,08°C/s après une chauffe lente 1°C/s (b).

Ces suivis dilatométriques permettent de déterminer les températures caractéristiques. A savoir le début et la fin de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, A_{c1} et A_{c3} ; le début et la fin de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, A_{r3} et A_{r1} ; le début et la fin de transformation martensitique M_s et M_f .

Prélèvement	Refroidissement	Température (°C)					
		Ac_1 (°C)	Ac_3 (°C)	Ar_3 (°C)	Ar_1 (°C)	Ms (°C)	Mf (°C)
Transverse	Rapide	930,0	990,9	725,3	640,0	374,4	210,6
Longitudinal	Rapide	933,3	977,7	746,7	658,7	368,0	277,3
Transverse	Lent	928,0	978,7	749,3	669,3	—	—
Longitudinal	Lent	946,7	987,2	753,1	693,3	—	—

Tableau VII-5 : Températures de transformation dans le cas d'un refroidissement rapide à $2^\circ\text{C}/\text{s}$ ou lent à $0,08^\circ\text{C}/\text{s}$ après une chauffe lente à $1^\circ\text{C}/\text{s}$.

Tout d'abord le refroidissement lent est un refroidissement qui génère uniquement de la ferrite d'où l'absence de température de transformation martensitique dans le [Tableau VII-5](#).

Les températures de début de transformation austénitique sont assez similaires dans les quatre cas présentés. Ceci signifie donc que d'une part l'effet du sens de prélèvement n'est pas significatif et d'autre part que cette gamme de vitesse de refroidissement n'est pas très influente sur le début de changement de phases. La transformation martensitique semble présenter un allongement de la plage de température dans le cas d'un prélèvement longitudinal.

VII.2.1.2. Effet du sens de prélèvement lors d'un chauffage rapide

La même étude que précédemment est menée ici dans le cas d'un chauffage plus rapide comme le montre les procédures de chauffage de la [Figure VII-20](#) et le suivi dilatométrique de la [Figure VII-21](#).

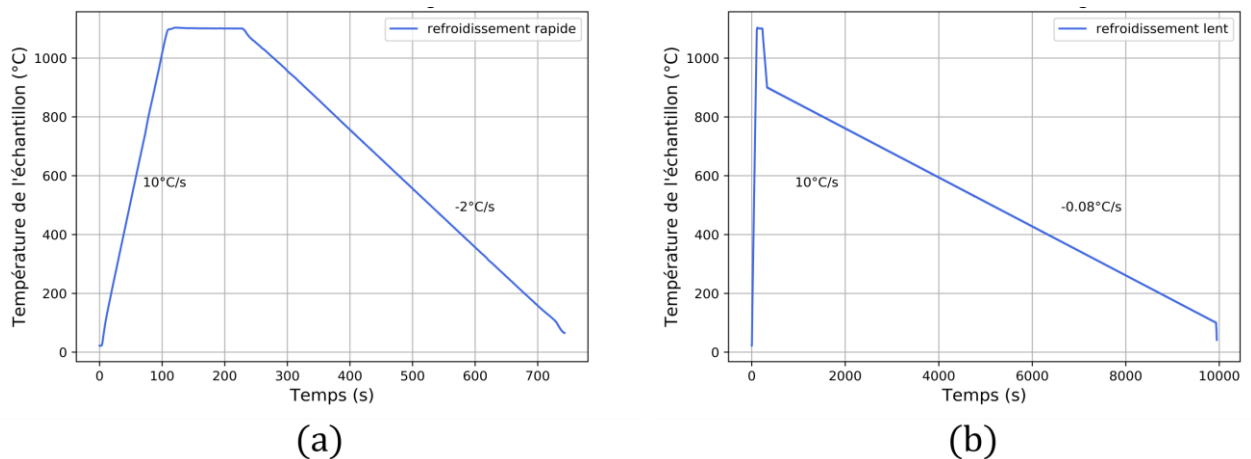


Figure VII-20 : Cycles thermiques d'une chauffe rapide et d'un refroidissement rapide (a) ou lent (b).

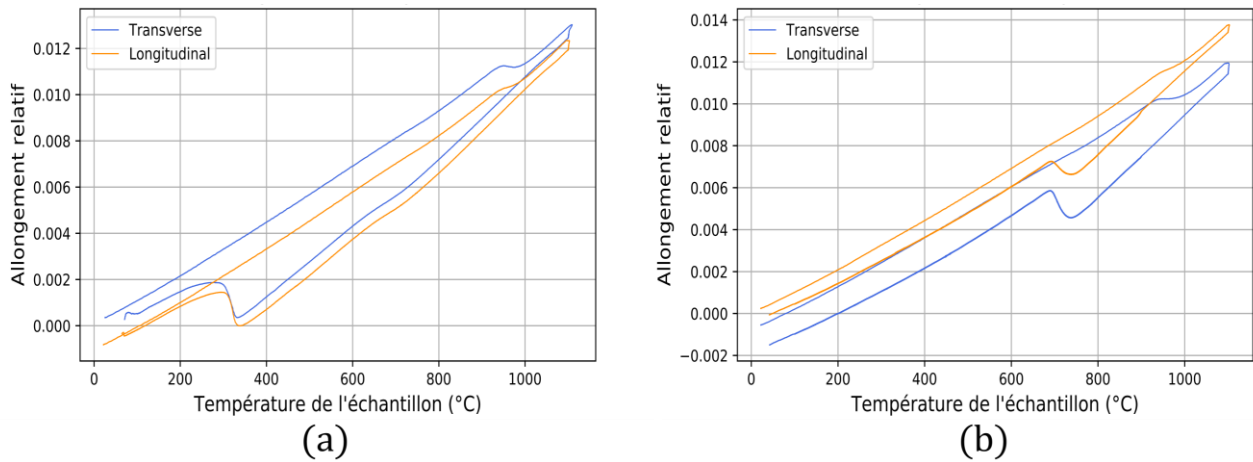


Figure VII-21 : Comparaison du suivi dilatométrique pour un prélèvement transverse et longitudinal lors d'un refroidissement rapide à 2°C/s après une chauffe rapide à 10°C/s (a) et lors d'un refroidissement lent à 0,08°C/s après une chauffe rapide à 10°C/s (b).

L'analyse de ces cycles permet le relevé des températures caractéristiques des changements de phases du **Tableau VII-6**.

Prélèvement	Refroidissement	Température (°C)					
		Ac_1 (°C)	Ac_3 (°C)	Ar_3 (°C)	Ar_1 (°C)	Ms (°C)	Mf (°C)
Transversal	Rapide	923,0	1005,0	736,0	637,3	344,0	221,3
Longitudinal	Rapide	935,3	998,9	755,6	648,2	343,0	223,0
Transversal	Lent	926,6	1008,2	743,6	684,9	—	—
Longitudinal	Lent	935,3	994,5	720,0	685,5	—	—

Tableau VII-6 : Températures de transformation dans le cas d'un refroidissement rapide à 2°C/s ou lent à 0,08°C/s après une chauffe rapide à 10°C/s.

Dans le cadre de ces résultats le sens de prélèvement n'a quasiment aucun effet sur les température de transition $\alpha \rightarrow \gamma$ lors de la chauffe ainsi que sur les températures de début et de fin de transformation martensitique. Aucun tendance claire ne se dessine pour identifier un effet sur la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$.

En revanche il est possible de noter que la diminution de la vitesse de refroidissement raccourcit l'étendue de température au cours de laquelle se produit la transformation ferritique. Contrairement à ce qui a été observé avec le chauffage lent, ici aucune différence de température de transformation martensitique n'est observée.

VII.2.1.3. Synthèse de l'effet du sens de prélèvement

Il a été observé un effet peu significatif du sens de prélèvement sur les températures de transformation. Quelques différences ont pu être mises en évidence sans pour autant révéler des tendances. Par exemple, l'étendue de température de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ se trouve allongée

lors d'un refroidissement rapide par rapport au refroidissement lent dans le cas d'un prélèvement longitudinal après une chauffe lente (voir [Tableau VII-5](#)) tandis que cet allongement n'est pas observé à l'issue d'une chauffe rapide (voir [Tableau VII-6](#)).

De manière générale il pourrait sembler plus pertinent d'étudier en dilatométrie la direction transverse pour s'affranchir de la texture du matériau. Néanmoins cette courte étude ne permet de démontrer dans ces gammes de vitesses de refroidissement un effet significatif. Le choix de prélèvement s'est porté sur la direction longitudinale pour cette raison d'une part et pour la facilité de prélèvement qu'elle procure d'autre part.

Le [Tableau VII-7](#) résume les valeurs des températures de transformation austénitique au chauffage dans le cas d'une procédure de chauffage lente et rapide.

	Température (°C)			
	Refroidissement lent		Refroidissement rapide	
	Ac_1 (°C)	Ac_3 (°C)	Ac_1 (°C)	Ac_3 (°C)
Chauffage lent	933,3	977,7	938,7	987,0
Chauffage rapide	935,3	998,9	935,3	994,5

Tableau VII-7 : Comparaison des températures de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ lors d'un chauffage lent ou rapide pour un sens de prélèvement longitudinal.

Ainsi, l'augmentation de la vitesse de chauffage produit un léger décalage vers les hautes températures des transformations de phases. Cette remarque permet de constater que la température obtenue lors du chauffage qualifié de chauffage lent ($1^\circ\text{C}/\text{s}$) n'est pas une température d'équilibre puisque les températures de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \alpha$ ne sont pas similaires lorsque la vitesse est divisée par 10. La vitesse de chauffage de $1^\circ\text{C}/\text{s}$ est trop élevée pour être qualifiée les températures caractéristiques obtenues de températures d'équilibres. Néanmoins, la faible variation des températures caractéristiques lors de la réduction d'un facteur 10 de la vitesse de chauffage montre qu'il faudrait diviser la vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{s}$ d'un facteur très important pour approcher les conditions d'équilibres, si l'on considère que ces températures diminuent continuellement lorsque la vitesse approche la vitesse de quasi équilibre. En outre, la vitesse qualifiée de chauffe rapide ne fournit pas des résultats complètement déconnectés des conditions de quasi équilibre puisque assez proche de ceux obtenus pour la chauffe de $1^\circ\text{C}/\text{s}$.

VII.2.2. Effet de l'état métallurgique sur les températures de changement de phases

De façon à comprendre l'effet d'un traitement thermique sur les températures d'austénisation deux cycles thermiques ont été envisagés. Chacun de ces deux cycles thermiques combinent deux chauffages et deux refroidissements. Les deux chauffages du cycle sont identiques : $v_c = 1^\circ\text{C}/\text{s}$ jusqu'à $T =$

1100°C. En ce qui concerne les refroidissements le premier est lent ($-0,33^{\circ}\text{C}/\text{s}$) et le second rapide ($-10^{\circ}\text{C}/\text{s}$) et inversement pour le deuxième cycle. Ces essais ont été réalisés sur la nuance 12Cr ODS contenant 12%*m* de chrome. La Figure VII-22 présente le cycle de chauffage et la Figure VII-23 le suivi dilatométrique.

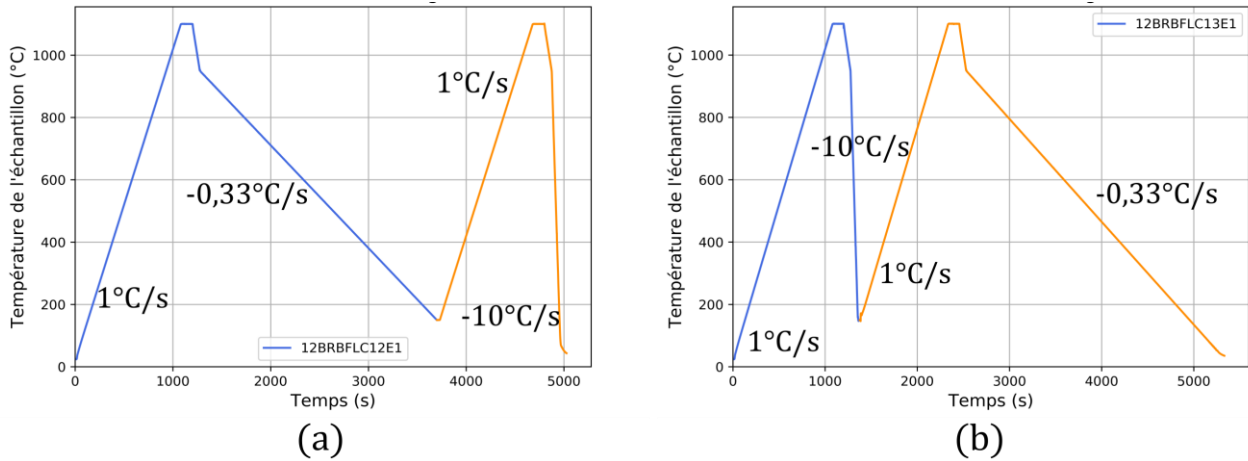


Figure VII-22 : Cycles thermiques combinant deux montées en température alternants un refroidissement lent puis rapide (a) et inversement (b).

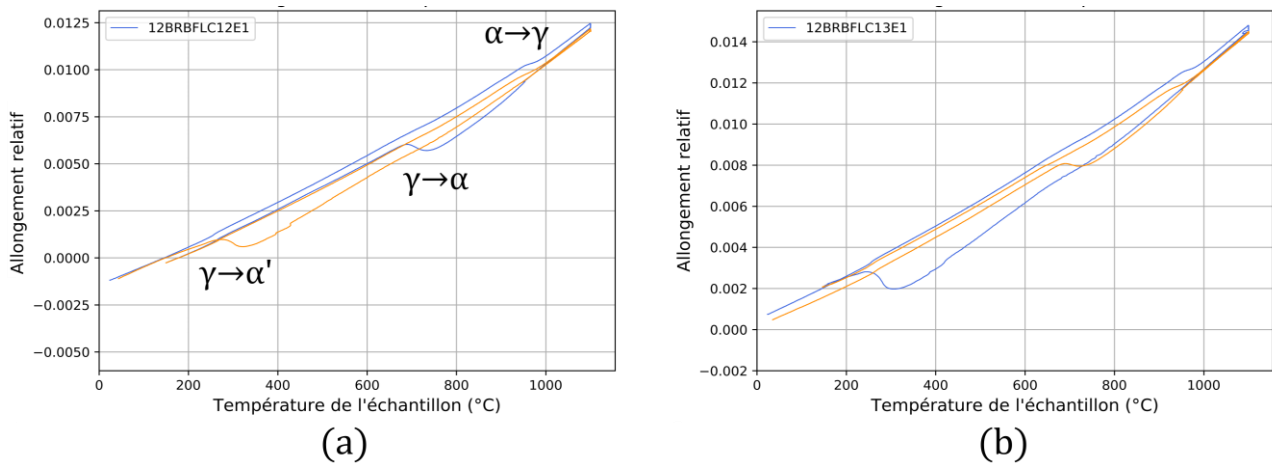


Figure VII-23 : Suivi dilatométrique lors d'un cycle thermique combinant deux montées en température alternant un refroidissement lent puis rapide (a) et inversement (b). Le code couleur correspond à la procédure de chauffage de la Figure VII-22.

Il est constaté que dans les deux cas, la transformation austénitique au chauffage à l'issue d'un premier traitement (refroidissement lent ou rapide) est moins franche. L'amplitude dilatométrique de l'allongement lors du changement de phases est moins importante lors du deuxième traitement, les températures de transformation austénitique sont légèrement plus basses que l'état brut de filage. Les températures caractéristiques sont résumées dans le Tableau VII-8 suivant :

Cycle	Etat initial	A_{c_1} ($^{\circ}C$)	A_{c_3} ($^{\circ}C$)	Etat initial	A_{c_1} ($^{\circ}C$)	A_{c_3} ($^{\circ}C$)
12BRBFLC12E1	Brut de filage	962,4	992,1	Ferritique	950,6	986,2
12BRBFLC13E1	Brut de filage	957,7	990,1	Martensitique	944,8	981,0

Tableau VII-8 : Températures caractéristiques de l'austénisation à l'issue d'un refroidissement lent ou d'un refroidissement rapide de trempe.

Le récapitulatif des températures de changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ montre un décalage vers les plus basses températures dans le cas du second cycle de l'ordre d'une dizaine de degrés. Néanmoins la même tendance est la même pour les deux essais depuis un état initial ferritique ou martensitique. Ainsi, il semble que les températures d'austénisation soient indépendantes de l'état martensitique ou ferritique.

Les courbes ont montré une amplitude dilatométrique d'allongement moins important pour la deuxième austénisation et pourtant l'étendue de températures de la transformation est inchangée. Il s'agit probablement de la contribution de l'oxydation en surface des éprouvettes qui modifie les valeur d'allongement après une exposition répétée aux hautes températures.

VII.2.3. Sensibilité du coefficient de dilatation thermique au chauffage

La sensibilité du coefficient de dilatation thermique à la vitesse de chauffage est un élément essentiel pour pouvoir, comparer les valeurs expérimentales à celles de la bibliographie.

Le calcul du coefficient de dilatation thermique se fait par un calcul de la variation de la dilation tous les $5^{\circ}C$:

$$\alpha_T = \frac{A_T - A(T - \Delta T)}{\Delta T} = \frac{A_T - A(T - 5)}{5} \quad (\text{VII-1})$$

Avec :

α : le coefficient de dilatation thermique ;

T : la température d'évaluation du coefficient de dilatation thermique ;

A : l'allongement dilatométrique ;

ΔT : le pas de calcul en température.

Trois vitesses de chauffage sont ici analysées. Les deux premières sont très proches : $v_{c1} = 0,33^{\circ}C/s$ et $v_{c2} = 1^{\circ}C/s$. La troisième est nettement plus importante : $v_{c3} = 10^{\circ}C/s$. Ces essais de dilatométrie ont été réalisés sur la nuance 10Cr ODS. Les résultats présentent uniquement l'évolution du coefficient de dilatation thermique lors du chauffage depuis $25^{\circ}C$ jusqu'à $1100^{\circ}C$, le pas de calcul est de $5^{\circ}C$. Pour la vitesse de chauffage $v_{c1} = 0,33^{\circ}C/s$, la température maximale atteinte est de $1150^{\circ}C$. Les évolution en fonction de la température du coefficient de dilatation thermique pour ces conditions est présenté en [Figure VII-24](#). La gamme de vitesse de chauffe étudiée ici ne met pas en

évidence d'importantes variation du coefficient de dilatation thermique. Les mêmes évolutions et singularités du coefficient de dilatation thermique sont visibles pour les trois vitesses de chauffage.

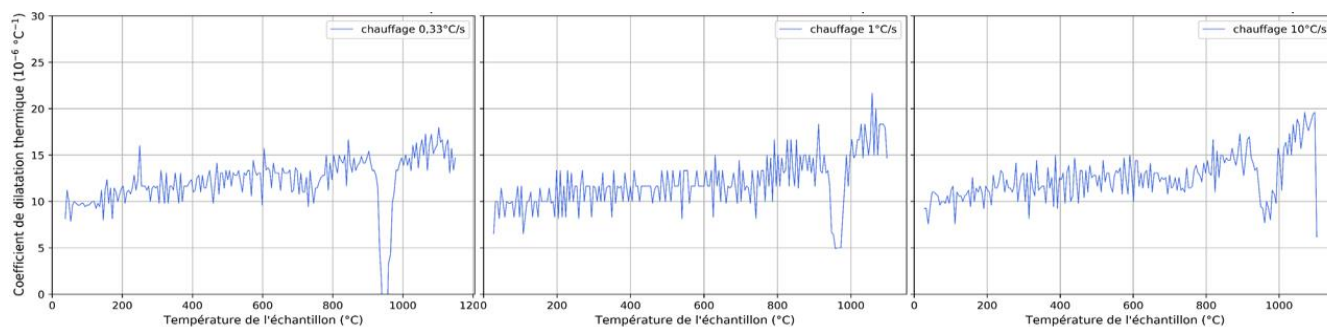


Figure VII-24 : Effets de la vitesse de chauffage sur les coefficients de dilatation thermique.

Il est possible de considérer que les coefficients établis pour des chauffes à des vitesses comprises entre 0,33 et 1°C/s sont comparables.

VII.3. DIAGRAMMES TRC

Cette annexe fournit les diagrammes TRC des nuances comportant 9 – 10 – 11 – 12 %*m Cr*. Les diagrammes TRC sont obtenues en dilatométrie après un chauffage à la vitesse de 1°C/*s* jusqu'à 1100°C où un maintien de deux minutes est réalisé avant le refroidissement. Les erreurs (écarts types) sur les températures de changement au refroidissement de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ sont établies sur la nuance 10Cr ODS et présenté sur la **Figure VII-28**. Les domaines d'existence de la ferrite et de la martensite déterminés expérimentalement peuvent être prolongés par des pointillés lorsque cela est possible. Quand les mesures expérimentales ne permettent pas de statuer sur la proximité avec la fin ou le début d'un domaine d'existence, aucune prolongation n'est indiquée.

VII.3.1. Nuance 9Cr ODS et 9Cr

VII.3.1.1. Issue de l'extrusion à chaud

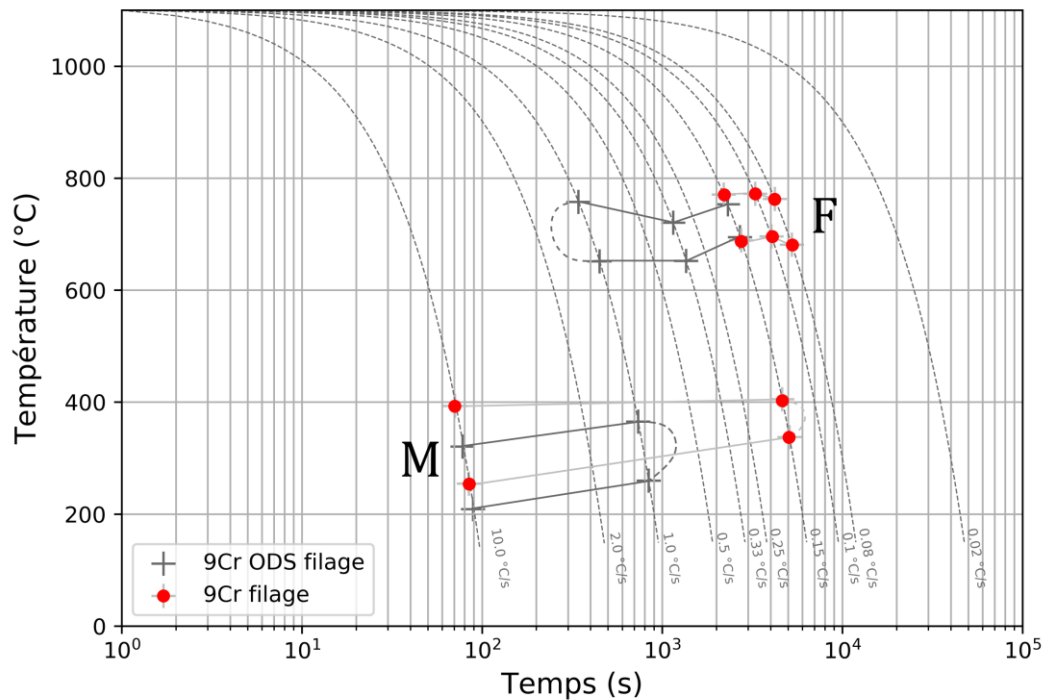


Figure VII-25 : Diagrammes TRC des nuances extrudées à chaud comportant 9%*m Cr* renforcée (9Cr ODS) et non renforcée (9Cr) obtenus par dilatométrie.

VII.3.1.2. Issue de la compaction isostatique à chaud

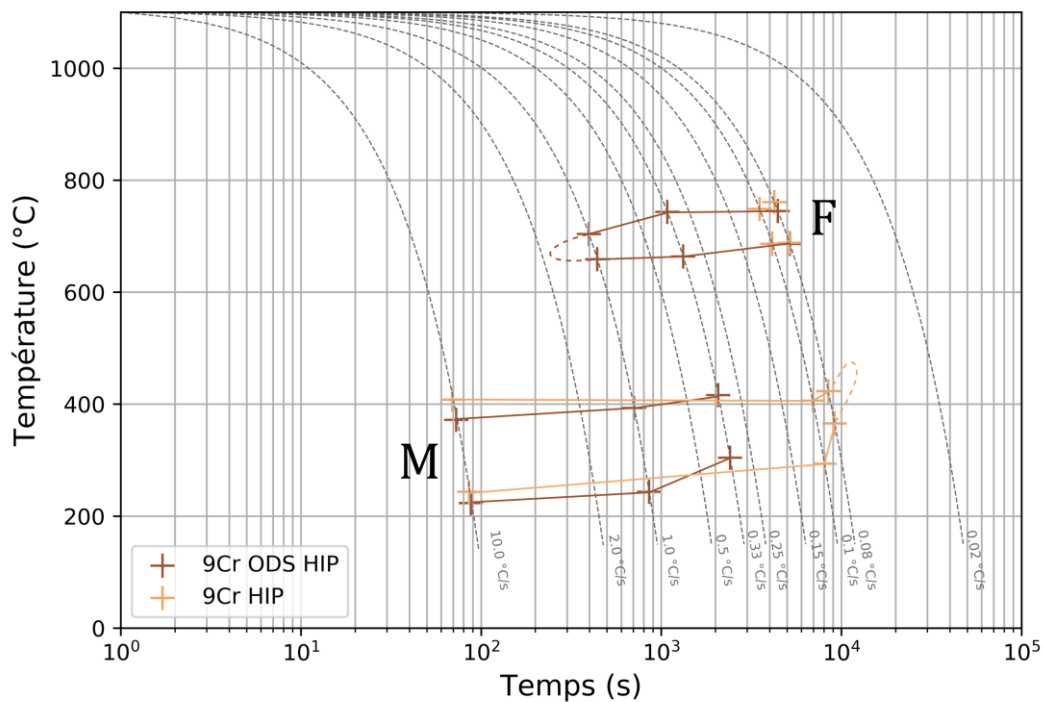


Figure VII-26 : Diagrammes TRC des nuances consolidées par CIC comportant 9%*m* Cr renforcée (9Cr ODS HIP) et non renforcée (9Cr HIP) obtenus par dilatométrie.

VII.3.2. Nuance 10Cr ODS et 10Cr

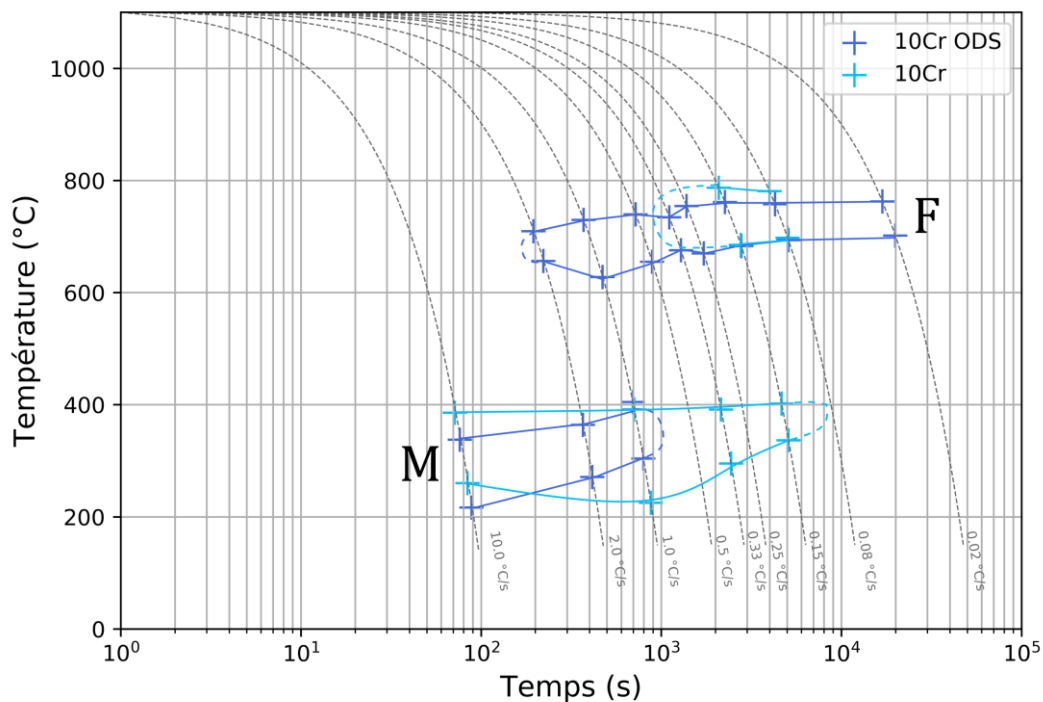


Figure VII-27 : Diagrammes TRC des nuances extrudées à chaud comportant 10%*m* Cr renforcée (10Cr ODS) et non renforcée (10Cr) obtenus par dilatométrie.

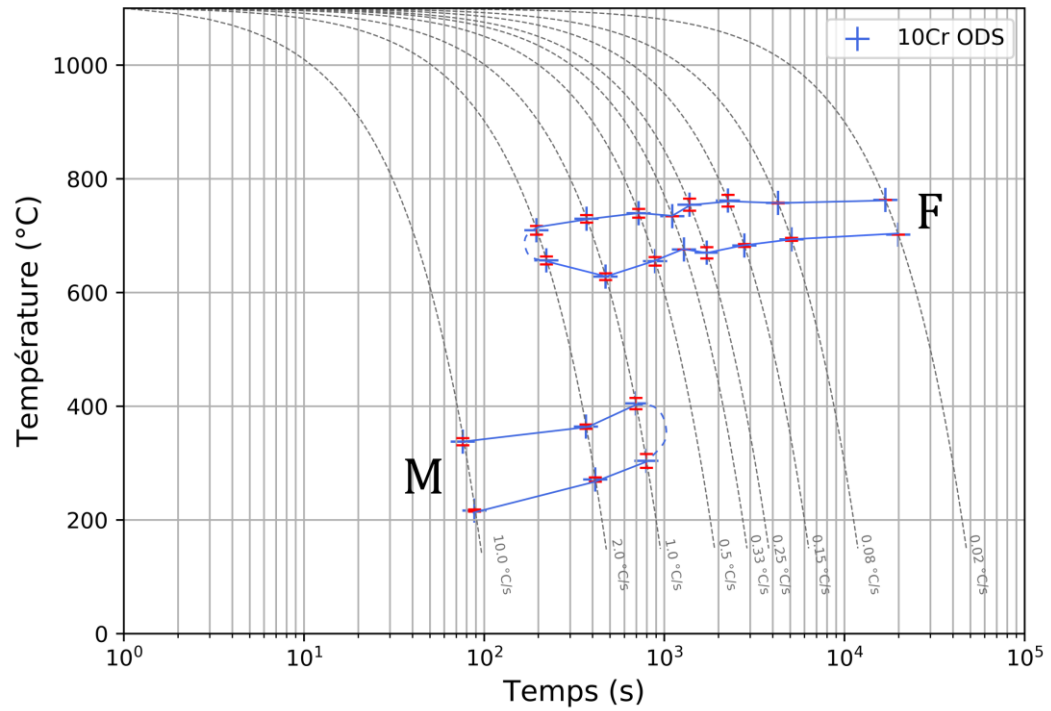


Figure VII-28 : Diagrammes TRC des nuances extrudées à chaud comportant 10%*m Cr* renforcée (9Cr ODS) obtenus par dilatométrie et les erreurs représentant l'écart type de chacune des mesures.

VII.3.3. Nuance 11Cr ODS et 11Cr

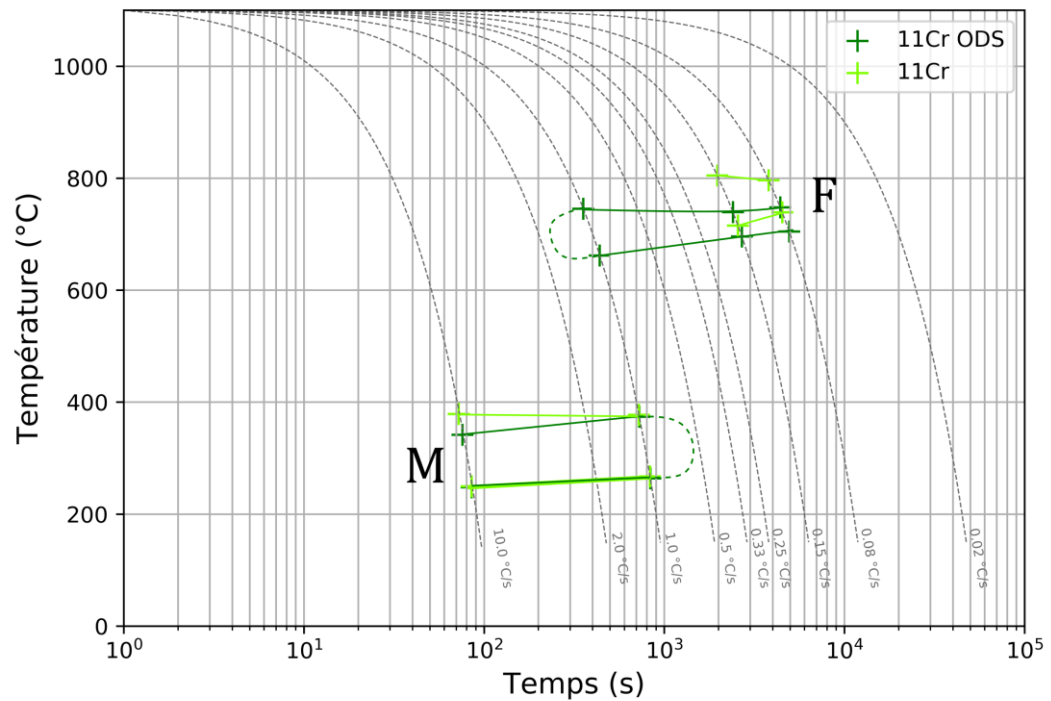


Figure VII-29 : Diagrammes TRC des nuances extrudées à chaud comportant 11%*m Cr* renforcée (11Cr ODS) et non renforcé (11Cr) obtenus par dilatométrie.

VII.3.4. Nuance 12Cr ODS et 12Cr

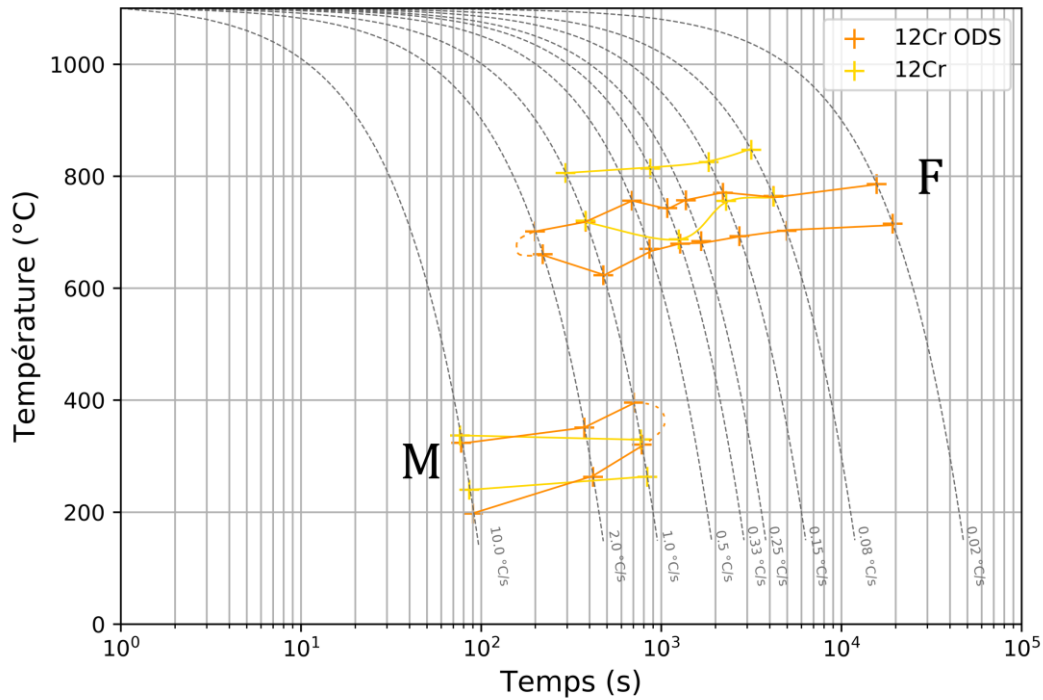


Figure VII-30 : Diagrammes TRC des nuances extrudées à chaud comportant 12% Cr renforcée (12Cr ODS) et non renforcée (12Cr) obtenus par dilatométrie.

En ce qui concerne les états consolidés par CIC, seul un essai de dilatométrie a été effectué pour obtenir un état trempé (nécessaire à l'observation de la ferrite non transformée). Ainsi, le diagramme TRC complet ne peut être fourni, seule la réponse dilatométrique à la trempe est présentée.

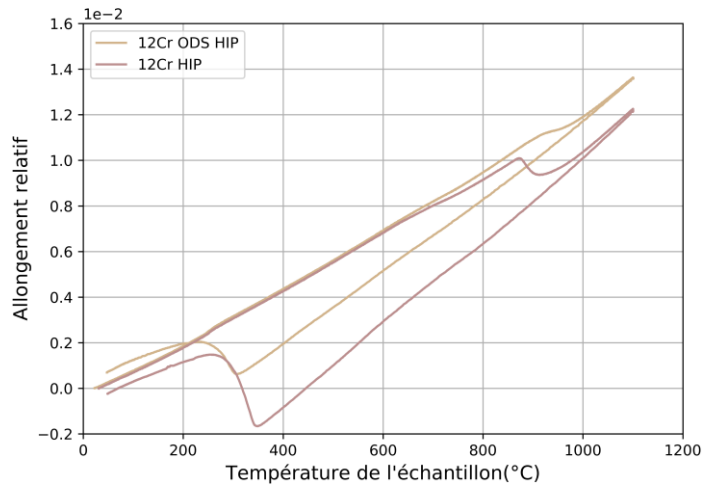


Figure VII-31 : Réponses dilatométriques des nuances 12% Cr consolidée par CIC renforcée (12Cr ODS) et non renforcée (12Cr) après un chauffage à 1100°C à la vitesse de 1°C/s et un refroidissement de trempe à la vitesse de 10°C/s.

Le refroidissement à la vitesse de $-10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ permet pour les nuances 12Cr ODS et 12Cr consolidées par CIC de transformer l'intégralité de l'austénite en martensitique.

VII.4. CYCLE THERMIQUE DE REFERENCE

La Figure VII-32 présente le cycle de traitement thermique considéré comme de référence. Il s'agit du traitement à 1050°C pendant une heure suivi d'un refroidissement lent au four. La mesure de la température se fait par un thermocouple situé à proximité des échantillons dans le four, il ne s'agit pas de la valeur du thermocouple de régulation.

Au cours de ce traitement les échantillons sont introduits deux heures après le four ait atteint la température de consigne (1050°C). Le temps de maintien début lorsque la mesure de la température à proximité des échantillons est de 1040°C .

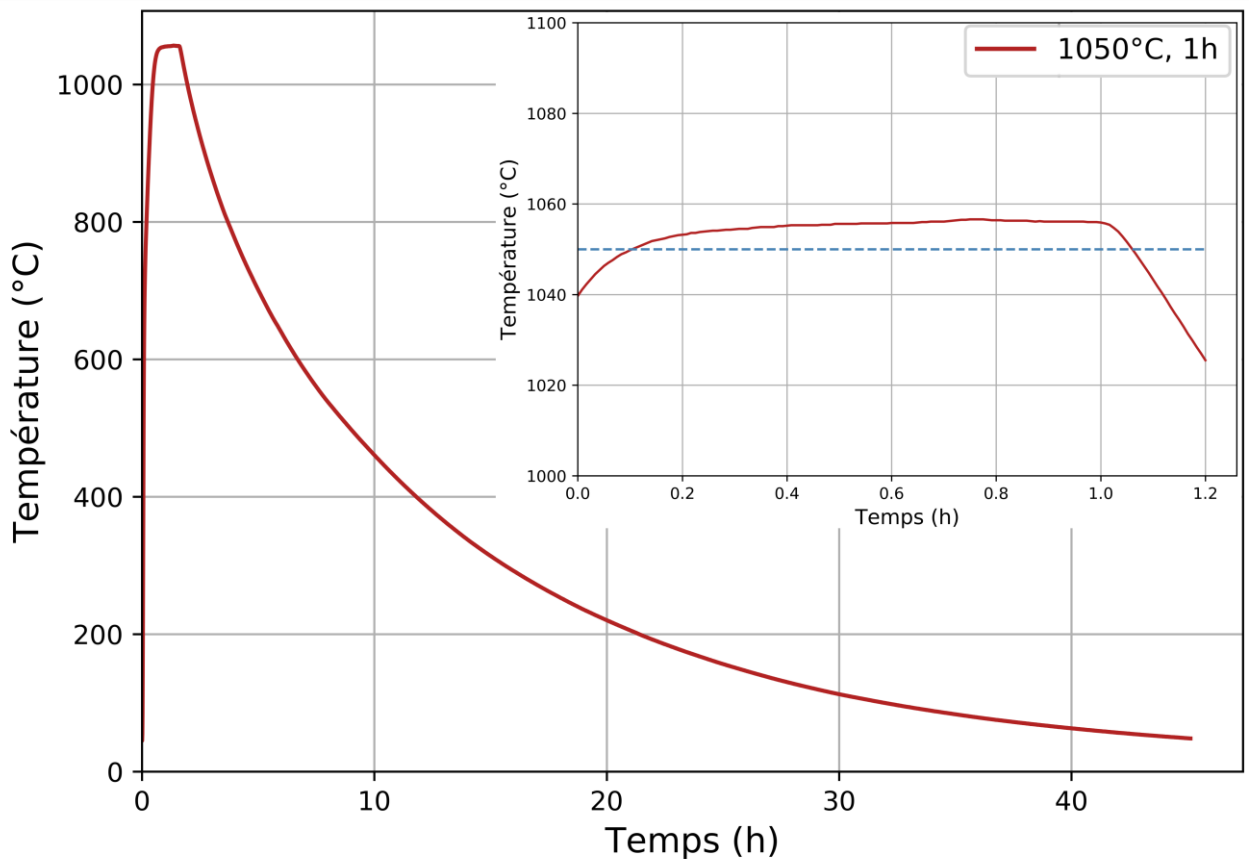


Figure VII-32 : Traitement thermique de référence à 1050°C pendant une heure suivi d'un refroidissement lent au four.

La vitesse de refroidissement maximale atteinte lors de ce cycle est de $-0,05^{\circ}\text{C}/\text{s}$ entre les température de 1050°C et 1030°C .

L'intégralité de ce traitement est réalisée sous vide primaire.

Le traitement de dix heures est identique à celui-ci, seul le palier de maintien à 1050°C est allongé.

VII.5. COMPARAISONS DU CYCLE THERMIQUE DE FILAGE ET DE CIC

La Figure VII-33 présente les cycles thermiques vécus par les poudres lors de la consolidation par extrusion à chaud (cas de l'extrusion à 1050°C) et de la CIC (1100°C).

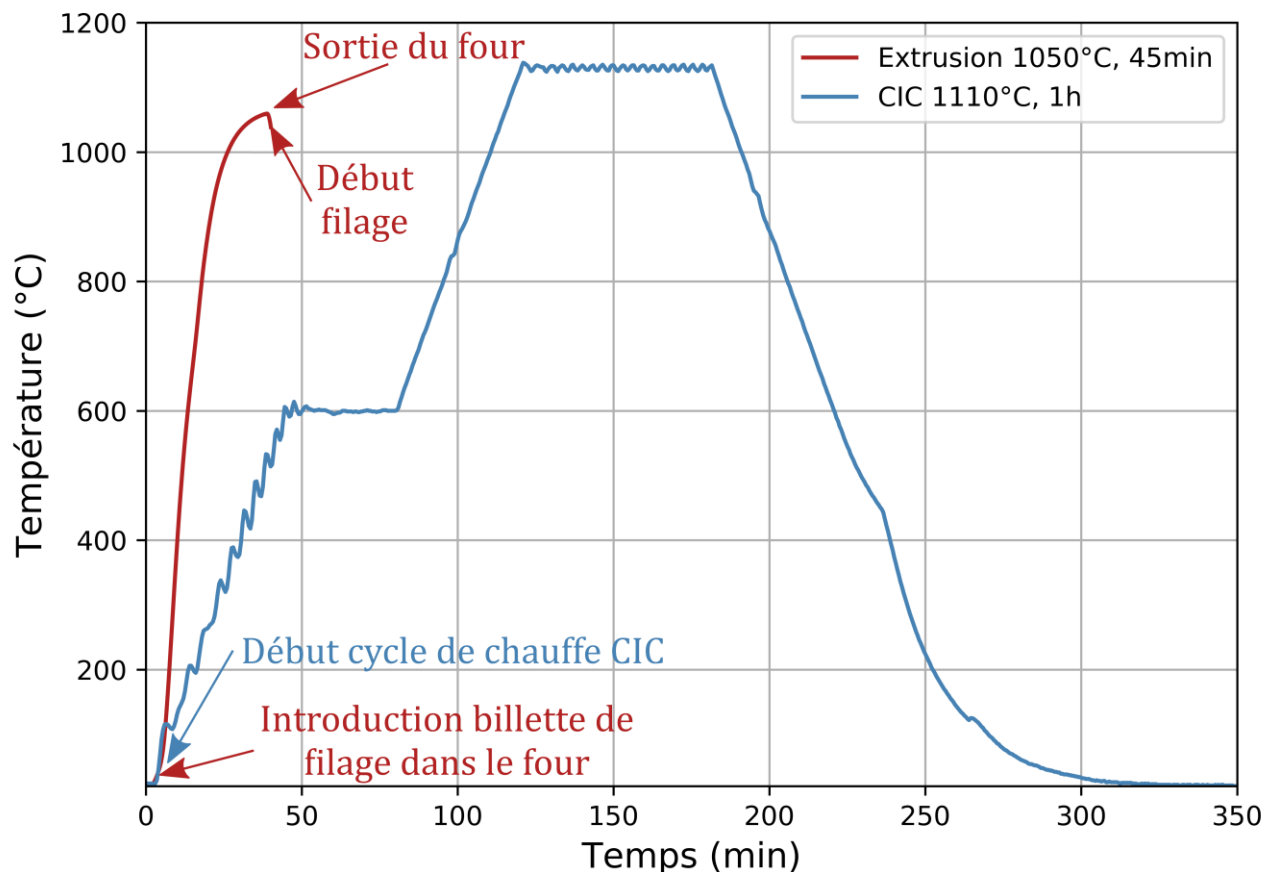


Figure VII-33 : Comparaison du cycle thermique vécu par les poudres lorsqu'elles sont consolidées par filage et par CIC.

Il est donc constaté que l'historique thermique des poudres est très différent selon si elles ont été consolidées par l'extrusion à chaud ou par la CIC.

VII.6. NANO-PRECIPIATION : SAXS & MET

La diffusion des rayons X aux petits angles est utilisée tout au long de ces travaux de thèse pour estimer la distribution des nano-précipités au sein des nuances renforcées ODS. Le protocole d'analyse est rappelé au §II.4.5.. Comme cela a été rappelé, la SAXS ne permet pas de reconstruire une image comme les techniques de microscopie. Pour ces raisons, la microscopie électronique en transmission (MET) est utilisée pour fournir des images de la nano-précipitation. Sur ces images il est possible d'observer les nano-précipités et de relever leur taille. Néanmoins le MET permet difficilement d'obtenir des données statistiques. Pour ce dernier aspect, la SAXS est privilégiée. Afin de fournir tout de même une image des objets mesurés en SAXS, cette annexe se propose de comparer l'analyse d'un même échantillon (12BRTTS).

La Figure VII-34 représente la courbe de diffusion de la nuance 12Cr ODS traité pendant 10h à 1050°C. Le protocole d'analyse de la courbe de diffusion est mis en place.

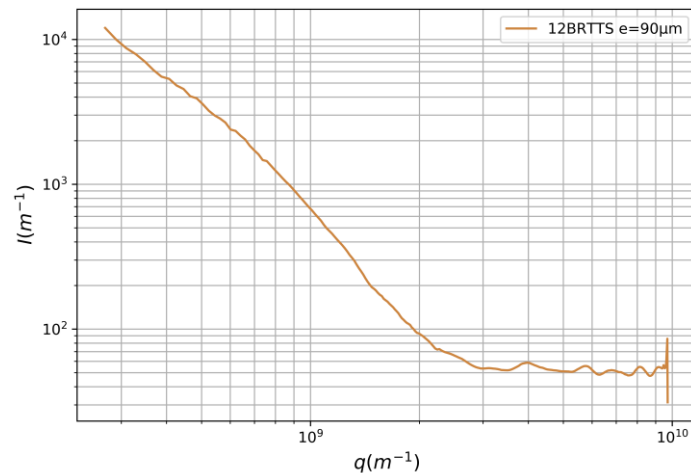


Figure VII-34 : Courbe de diffusion de l'échantillon 12BRTTS de la nuance 12Cr ODS traitée à 1050°C pendant 10h. L'échantillon est d'une épaisseur de 90 μm .

La Figure VII-35 présente quant à elle plusieurs clichés de MET avec les distributions en nombre des nano-précipités mesurée sur les clichés. Pour obtenir les rayons des particules visibles sur mes images MET, chacune des particules sont entourées, la surface est calculée et le rayon équivalent à la surface est obtenu en supposant que les particules sont des sphères. Cette hypothèse sur la géométrie des particules est la même que celle faite dans l'analyse des données de SAXS. Les rayons moyens sont regroupés dans le Tableau VII-9.

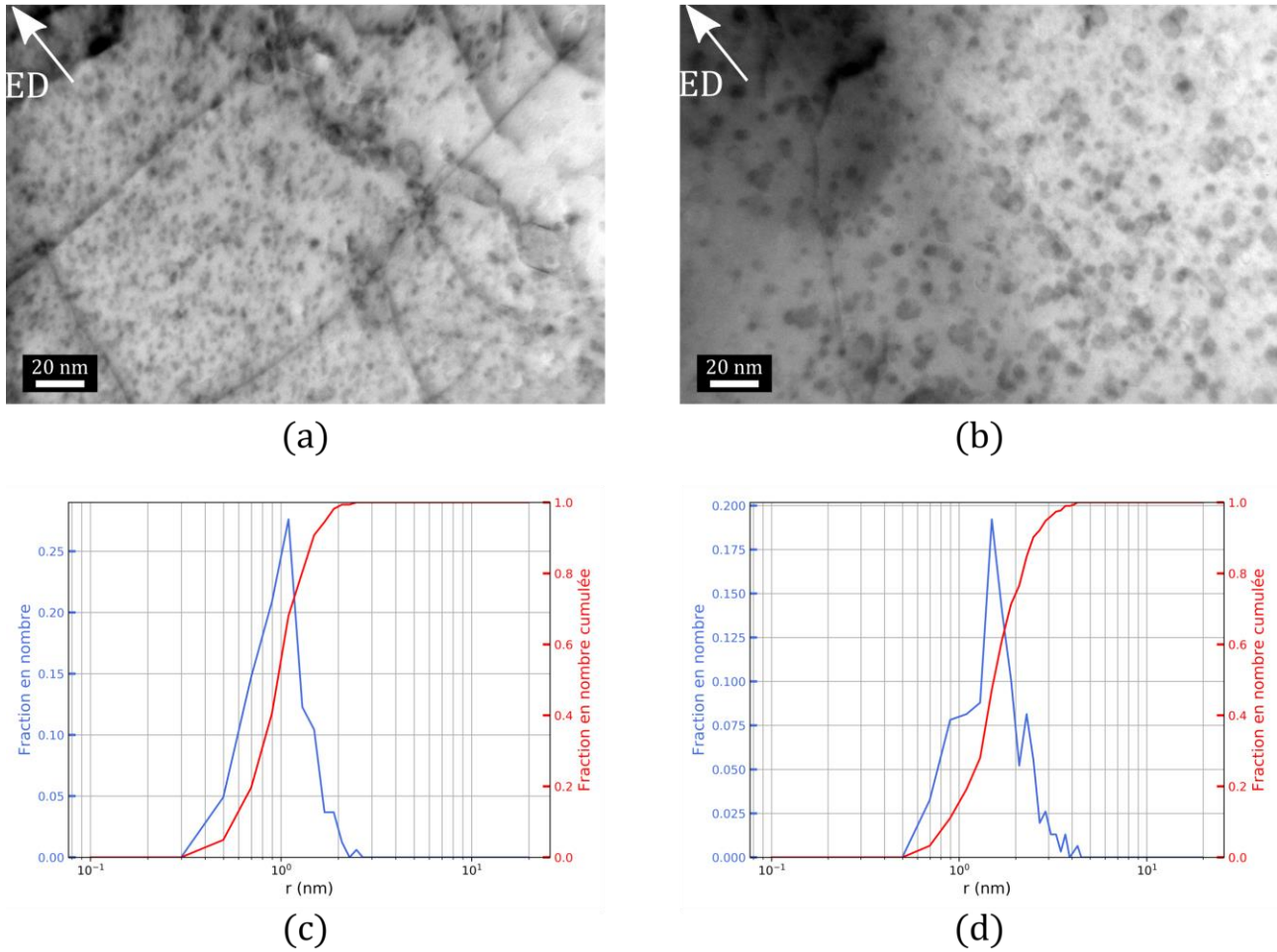


Figure VII-35 : Observation au microscope électronique en transmission de la nuance 12Cr ODS vieillie thermiquement 10h à 1050°C (a) (b) et distribution en nombre (c) (d) par la méthode du diamètre circulaire équivalent pour chacune des deux images, respectivement (a) (b).

	r_{nb} nm
SAXS	1,14
MET (a)	1,20
MET (b)	1,85

Tableau VII-9 : Rayon moyen des nanoparticules selon la méthode d’observation de SAXS ou de MET.

Les objets observés en microscopie sont, de manière générale, les nano-précipités le plus gros car plus facile à distinguer. La Figure VII-35 montre deux zones de l’échantillons une première zone à petit nano-précipités (a) et une seconde à plus gros (b). Dans le premier cas le rayon moyen est très proche de celui obtenu en SAXS, en revanche dans le second cas il est plus éloigné mais reste du même ordre de grandeur.

Ainsi, les mesures de SAXS peuvent légèrement sous-estimer le rayon moyen mais démontrent bien que les particules mesurées sont celles identifiées en microscopie.

VII.7. INDICATEUR DE LA CONTRAINTE D'OROWAN

Dans sa forme la plus simple, c'est-à-dire sans une correction de la cohérence des particules au sein de la matrice, la contrainte de cisaillement d'Orowan s'exprime de la façon suivante :

$$\tau_{Or} = \alpha \frac{\mu b}{L} \quad (\text{VII-2})$$

Avec :

α : une constante géométrique du matériau ;

μ : le module de cisaillement ;

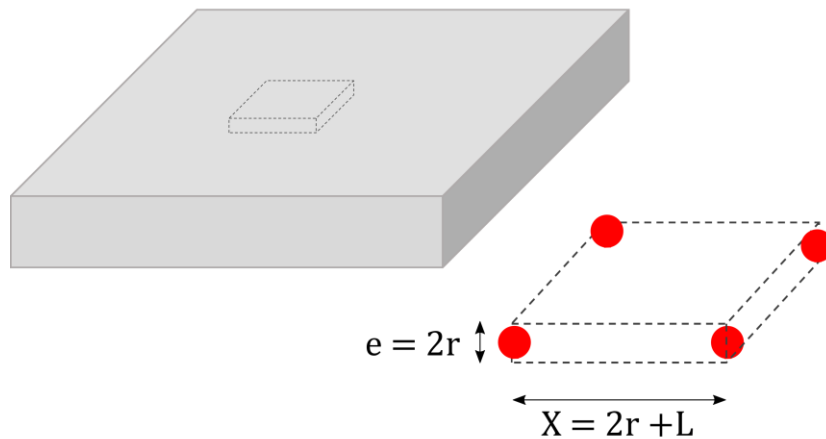
b : le vecteur de Burgers ;

L : la distance inter particules.

Cette contrainte de durcissement fait intervenir la distance entre les particules dispersées au sein de la matrice. Cette donnée est relativement difficile à obtenir précisément. L'objectif est d'exprimer cette distance en fonction d'autres paramètres connus. En particuliers, les mesures de SAXS fournissent la distribution des particules dispersées dans la matrice. Par conséquent il faudrait relier la distance inter-particules à la fraction volumique (f_v) et au rayon des nanoparticules (r).

Pour débiter les hypothèses suivantes sont faites :

- l'ensemble des particules sont de taille identique ;
- les particules sont réparties de manière homogène.



Statistiquement la fraction volumique peut s'exprimer sous la forme :

$$f_v = \frac{V_{particule}}{V_{elementaire}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{e * X^2} \quad (\text{VII-3})$$

En considérant que la distance L entre les particules est très supérieure au rayon des précipités :

$$\begin{aligned} X &\approx L \\ f_v &= \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{2r * L^2} \end{aligned} \tag{VII-4}$$

Finalement,

$$L = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} * \frac{r}{\sqrt{f_v}} \tag{VII-5}$$

Par conséquent, la contribution de la nano-précipitation dans la contrainte d'Orowan ne dépend que de f_v et r . La contrainte d'Orowan dépend par ailleurs de paramètres matériaux relatifs à la matrice α, μ et b .

Soit K une constante matériau dépendant de la matrice telle que $K = f \alpha, \mu, b$:

$$\tau_{Or} = K * \frac{\sqrt{f_v}}{r} \tag{VII-6}$$

L'équation (VII-6) représente une simplification de la contrainte de durcissement d'Orowan qui précise la distribution des nano-précipités.

Les mesures de SAXS fournissent la fraction volumique pour différentes classes de nano-précipités. En conséquence, il est possible d'employer l'équation (VII-6) pour chacune des classes afin d'obtenir une vision plus représentative de l'effet de la distribution. La première hypothèse selon laquelle l'ensemble des particules sont de taille identique est toujours appliquée mais cette fois-ci pour chacune des classes de nano-précipités observées en SAXS.

Pour chacune des classe i de nano-précipités :

$$\tau_{Or\ i} = K * \frac{\sqrt{f_{v\ i}}}{r_i} \tag{VII-7}$$

Pour prendre en compte le durcissement d'Orowan sur l'intégralité des classes de nano-précipités, la somme (discrète ou continue) sur l'intégralité des classes sera employée. Ce scalaire correspond à un indicateur de la contrainte d'Orowan (OSI).

$$OSI = \sum_{classe\ i} \frac{\sqrt{f_{v\ i}}}{r_i} \tag{VII-8}$$

Afin de rendre comparable cet indicateur entre les nuances, l'indicateur OSI est corrigé. La correction consiste à appliquer un facteur de proportionnalité sur les fractions volumiques de nano-précipités pour que la fraction volumique mesurée corresponde à la fraction volumique théorique selon la quantité (en masse) d' Y_2O_3 ajoutée pour former des pyrochlores $Y_2Ti_2O_7$. Cette correction ne change

en aucun cas la hiérarchie de l'indicateur entre les nuances, il permet simplement de fournir un scalaire dont l'amplitude est comparable pour chacune des nuances. A noter que cette correction n'est établie que pour l'indicateur *OSI* et *N*. Les rayons moyens issus des mesures SAXS respectent le protocole détaillé au §II.4.5..

Le **Tableau VII-10** récapitule les principales caractéristiques de la nano-précipitation pour l'ensemble des états flués. Il est important de noter que le rayon moyen, la densité de particules et l'indicateur de la contrainte d'Orowan évoluent de manière coordonnée. C'est une tendance attendue puisque l'inventaire massique d' Y_2O_3 pour former les nano-précipités est identique dans toute les nuances.

	10BRTH	11BRTH	12BRTH	10BRTTS	12BRTTS	12BRTHLaTH	11BRMR
r_{nb} nm	1,10	1,12	1,07	1,08	1,14	1,15	1,13
$N \cdot 10^{23} m^{-3}$	3,57	2,54	3,31	3,08	2,38	2,90	2,48
$OSI \cdot 10^8 m^{-1}$	4,70	4,16	4,68	4,44	4,13	4,26	4,23

Tableau VII-10 : Caractéristiques de la nano-précipitation des états flués. Rayon moyen, densité volumique et indicateur de la contrainte d'Orowan.

Les mêmes tendances dégagées au **Chapitre V**. à partir de la densité *N* et du rayon r_{nb} peuvent être obtenues à partir de l'indicateur de la contrainte d'Orowan *OSI*. Cela se traduit, par exemple, par la **Figure VII-36** qui est l'expression de la **Figure V-9** mais cette fois-ci en fonction de de la contrainte d'Orowan.

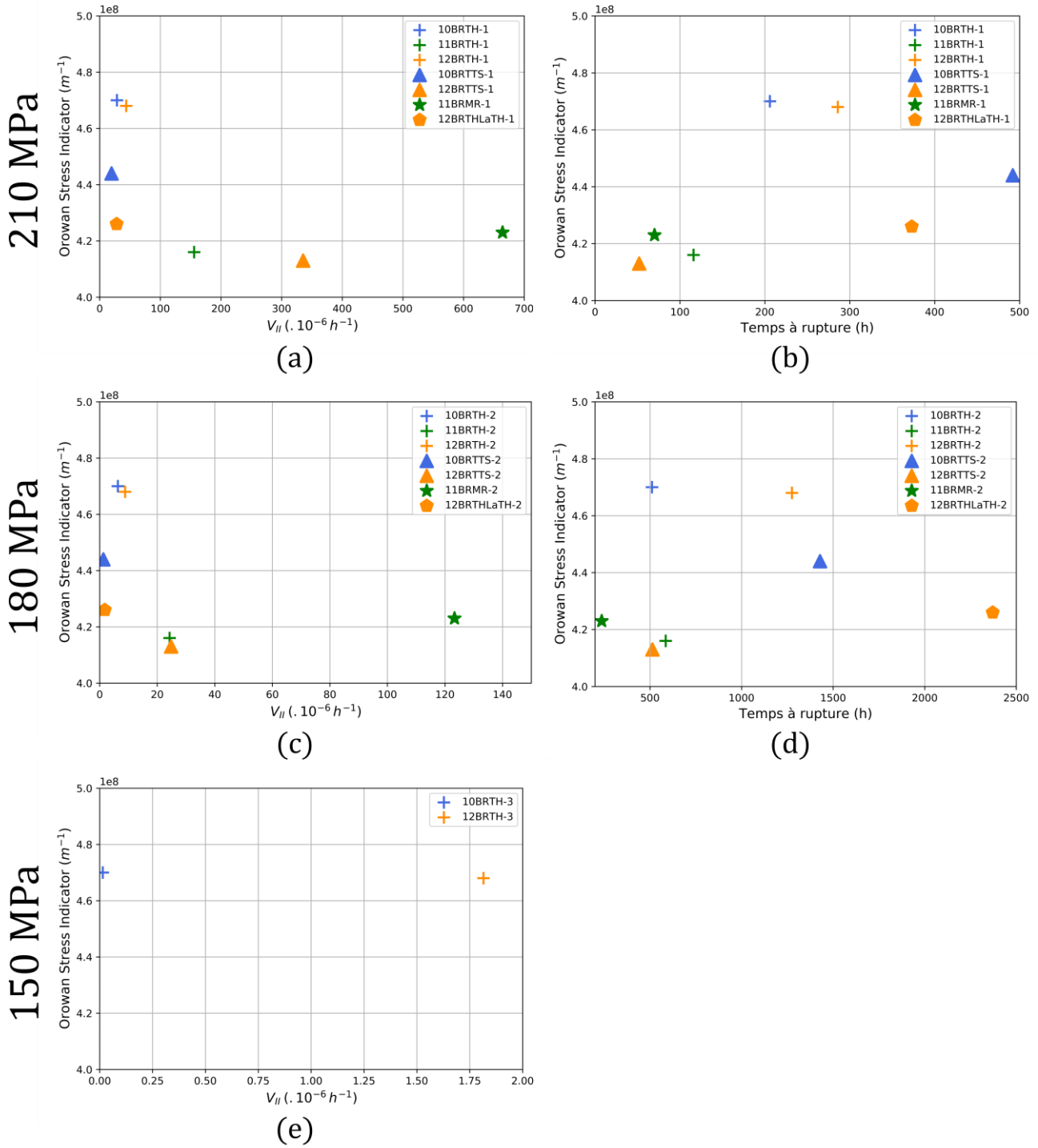


Figure VII-36 : Indicateur de la contrainte d'Orowan selon la vitesse de fluage secondaire et le temps à rupture des essais de fluage à 650°C et 210 MPa (a) (b), 180 MPa (c) (d) et 150 MPa (e) des états 10-11-12BRTH, 10-12BRTTS, 11BRMR et 12BRTHLaTH.

VII.8. CODES MATIERE SRMA

Le **Tableau VII-11** présente la correspondance entre les références matériaux employées dans ce document et les codes matières du SRMA.

Références	Code SRMA	% <i>m Cr</i>	Description
9CRBF	Q15	9	Nuance non renforcée 9Cr , brut de filage
9BRBF	Q14	9	Nuance renforcée 9Cr ODS , brut de filage
10CRBF	Q12	10	Nuance non renforcée 10Cr , brut de filage
10BRBF	P42	10	Nuance renforcée 10Cr ODS , brut de filage
11CRBF	Q17	11	Nuance non renforcée 11Cr , brut de filage
11BRBF	Q16	11	Nuance renforcée 11Cr ODS , brut de filage
12CRBF	Q13	12	Nuance non renforcée 12Cr , brut de filage
12BRBF	P43	12	Nuance renforcée 12Cr ODS , brut de filage

Tableau VII-11 : Correspondance des références des matériaux et des codes d'identification du SRMA.

Références

- [1] « GIF Portal - Home - Public ». Disponible sur : < https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_9260/public >
- [2] I. L. Pioro. « Introduction ». In : *Handbook of Generation IV Nuclear Reactors*. Elsevier, 2016. p. 37-54. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100149-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100149-3.00002-1) > ISBN : 978-0-08-100149-3.
- [3] CEA. « Quatrième génération : vers un nucléaire durable ». 2010.
- [4] Commissariat à l'énergie atomique (France) et Direction de l'énergie nucléaire (Gif-sur-Yvette). « Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium ». Paris : Ed. Le Moniteur : CEA : Groupe Imprimerie Nationale-Editions techniques, 2014. ISBN : 978-2-281-11675-5.
- [5] B. Rouxel, C. Bisor et L. Alexandre. « Influence of the austenitic stainless steel microstructure on the void swelling under ion irradiation ». 2016. p. 11.
- [6] P. Yvon, M. Le Flem, C. Cabet et J. L. Seran. « Structural materials for next generation nuclear systems: Challenges and the path forward ». *Nuclear Engineering and Design*. Décembre 2015. Vol. 294, p. 161-169. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2015.09.015> >
- [7] J.-L. Boutard. « Endommagement des alliages métalliques par les neutrons rapides ». *Reflets de la physique*. Mars 2014. n°38, p. 17-21. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1051/refdp/201438017> >
- [8] P. Dubuisson, Y. De Carlan, V. Garat et M. Blat. « ODS Ferritic/martensitic alloys for Sodium Fast Reactor fuel pin cladding ». *Journal of Nuclear Materials*. Septembre 2012. Vol. 428, n°1-3, p. 6-12. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.037> >
- [9] A. Alamo, V. Lambard, X. Averty et M. H. Mathon. « Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications ». *Journal of Nuclear Materials*. Août 2004. Vol. 329-333, p. 333-337. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.05.004> >
- [10] S. Ukai et M. Fujiwara. « Perspective of ODS alloys application in nuclear environments ». *Journal of Nuclear Materials*. 2002. Vol. 307, p. 749-757.
- [11] J. S. Benjamin. « Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying ». *Metallurgical transactions*. 1970. Vol. 1, n°10, p. 2943-2951.
- [12] A. De 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*. Septembre 2012. Vol. 428, n°1-3, p. 13-30. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.060> >
- [13] H. Regle. « Alliages ferritiques 14/20% de chrome renforcés par dispersion d'oxydes : effets des procédés de mise en forme sur les textures de déformation, recristallisation et propriétés de traction ». Université Paris Sud, 1994.

-
- [14] C. Zakine. « Plasticité des alliages ferritiques renforcés par dispersion d'oxydes ». Ecole Centrale de Paris, 1994.
- [15] I. Monnet. « Stabilité sous irradiation de particules d'oxydes finement dispersées dans des alliages ferritiques ». France : Ecole Centrale de Paris, 1999. Disponible sur : < http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:31040749 >
- [16] V. Lambard. « Développement d'une nouvelle nuance martensitique ods pour utilisation sous rayonnement a haute température ». Université Paris Sud, 1998. 196 P. p.
- [17] L. Toualbi. « Optimisation de la gamme de fabrication de tubes en aciers renforcés par une dispersion nanométrique d'oxydes (ODS) : compréhension des relations microstructure / propriétés mécaniques ». École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [18] M. Praud. « Plasticité d'alliages renforcés par nano-précipitation ». Université de Toulouse, 2012.
- [19] E. Yoshida et S. Kato. « Sodium compatibility of ODS steel at elevated temperature ». *Journal of Nuclear Materials*. Août 2004. Vol. 329-333, p. 1393-1397. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.312> >
- [20] A. Uehira, S. Ukai, T. Mizuno, T. Asaga et E. Yoshida. « Tensile Properties of 12Cr-0.5Mo-2W, V, Nb Stainless Steel in LMFBR Environment ». *Journal of Nuclear Science and Technology*. Septembre 2000. Vol. 37, n°9, p. 780-786. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1080/18811248.2000.9714956> >
- [21] S. Ukai, T. Nishida, H. Okada, T. Okuda, M. Fujiwara et K. Asabe. « Development of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels for FBR Core Application, (I): Improvement of Mechanical Properties by Recrystallization Processing ». *Journal of Nuclear Science and Technology*. Mars 1997. Vol. 34, n°3, p. 256-263. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1080/18811248.1997.9733658> >
- [22] 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*. Août 2002. Vol. 39, n°8, p. 872-879. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1080/18811248.2002.9715271> >
- [23] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito et T. Narita. « Nano-structure control in ODS martensitic steels by means of selecting titanium and oxygen contents ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Février 2005. Vol. 66, n°2-4, p. 571-575. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.033> >
- [24] S. Ohtsuka, T. Kaito, T. Tanno, Y. Yano, S. Koyama et K. Tanaka. « Microstructure and high-temperature strength of high Cr ODS tempered martensitic steels ». *Journal of Nuclear Materials*. Novembre 2013. Vol. 442, n°1-3, p. S89-S94. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.06.010> >
- [25] R. L. Klueh, P. J. Maziasz, I. S. Kim, L. Heatherly, D. T. Hoelzer, N. Hashimoto, E. A. Kenik et K. Miyahara. « Tensile and creep properties of an oxide dispersion-strengthened ferritic steel ». *Journal of Nuclear Materials*. 2002. Vol. 307, p. 773-777.

-
- [26] M. K. Miller, D. T. Hoelzer, E. A. Kenik et K. F. Russell. « Stability of ferritic MA/ODS alloys at high temperatures ». *Intermetallics*. Mars 2005. Vol. 13, n°3-4, p. 387-392. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.07.036> >
- [27] M. K. Miller, D. T. Hoelzer, E. A. Kenik et K. F. Russell. « Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957 ». *Journal of Nuclear Materials*. Août 2004. Vol. 329-333, p. 338-341. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.085> >
- [28] R. L. Klueh, J. P. Shingledecker, R. W. Swindeman et D. T. Hoelzer. « Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys ». *Journal of Nuclear Materials*. Mai 2005. Vol. 341, n°2-3, p. 103-114. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.01.017> >
- [29] R. L. Klueh, N. Hashimoto et P. J. Maziasz. « New nano-particle-strengthened ferritic/martensitic steels by conventional thermo-mechanical treatment ». *Journal of Nuclear Materials*. Août 2007. Vol. 367-370, p. 48-53. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.001> >
- [30] S. Y. Zhong, J. Ribis, V. Klosek, Y. De Carlan, N. Locket, V. Ji et M. H. Mathon. « Study of the thermal stability of nanoparticle distributions in an oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic alloys ». *Journal of Nuclear Materials*. Septembre 2012. Vol. 428, n°1-3, p. 154-159. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.12.028> >
- [31] Z. Oksiuta, E. Boehm-Courjault et N. Baluc. « Relation between microstructure and Charpy impact properties of an elemental and pre-alloyed 14Cr ODS ferritic steel powder after hot isostatic pressing ». *Journal of Materials Science*. Juillet 2010. Vol. 45, n°14, p. 3921-3930. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4457-9> >
- [32] 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*. Octobre 2011. Vol. 417, n°1-3, p. 237-240. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.250> >
- [33] 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*. Juin 2010. Vol. 527, n°16-17, p. 4418-4423. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.079> >
- [34] T. Tanno, S. Ohtsuka, Y. Yano, T. Kaito, Y. Oba, M. Ohnuma, S. Koyama et K. Tanaka. « Evaluation of mechanical properties and nano-meso structures of 9–11%Cr ODS steels ». *Journal of Nuclear Materials*. Septembre 2013. Vol. 440, n°1-3, p. 568-574. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.006> >
- [35] S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka, T. Narita, M. Fujiwara et T. Kobayashi. « Production and properties of nano-scale oxide dispersion strengthened (ODS) 9Cr martensitic steel claddings ». *ISIJ international*. 2003. Vol. 43, n°12, p. 2038-2045.
- [36] V. Mihalache, M. Walter, I. Mercioniu et N. Ordas. « The Quality of Fe14Cr ODS Powder Alloys During Milling and Upon Heating and Its Impact on the Mechanical Properties of Consolidated Steels ». *Metallurgical and Materials Transactions A*. Juillet 2019. Vol. 50, n°7, p. 3282-3294. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05264-3> >

- [37] V. Mihalache. « Thermal analysis of ball-milled Fe-14Cr-3W-0.4Ti-0.25Y₂O₃ ferritic steel powder: Evidence for contamination from the air ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Juin 2016. Vol. 124, n°3, p. 1179-1192. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5304-2> >
- [38] 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*. Août 2009. Vol. 393, n°1, p. 114-119. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.05.013> >
- [39] 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*. Août 2004. Vol. 329-333, p. 372-376. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.043> >
- [40] 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*. Novembre 2013. Vol. 442, n°1-3, p. S106-S111. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.03.090> >
- [41] J.-P. Cunat. « Aciers inoxydables : Critères de choix et structure ». *Techniques de l'Ingénieur*. 2000. Vol. 33, n°M4540, p. 18.
- [42] Y. De Carlan, J.-L. Bechade, P. Dubuisson, J.-L. Seran, P. Billot, A. Bougault, T. Cozzika, S. Doriot, D. Hamon, J. Henry, M. Ratti, N. Lochet, D. Nunes, P. Olier, T. Leblond et M. H. Mathon. « CEA developments of new ferritic ODS alloys for nuclear applications ». *Journal of Nuclear Materials*. Avril 2009. Vol. 386-388, p. 430-432. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.156> >
- [43] A.-L. Rouffié. « Compréhension et modélisation de la rupture fragile des aciers renforcés par nano-précipitation : effets de texture, de vieillissement et de composition ». École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.
- [44] G. Spartacus, J. Malaplate, F. De Geuser, D. Sornin, A. Gangloff, R. Guillou et A. Deschamps. « Nano-oxide precipitation kinetics during the consolidation process of a ferritic oxide dispersion strengthened steel. » *Scripta Materialia*. Novembre 2020. Vol. 188, p. 10-15. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.003> >
- [45] T. Nishizawa, I. Ohnuma et K. Ishida. « Examination of the Zener relationship between grain size and particle dispersion ». *Material Transactions*. 1997. Vol. 38, n°11, p. 950 to 956.
- [46] M. Taneike, F. Abe et K. Sawada. « Creep-strengthening of steel at high temperatures using nano-sized carbonitride dispersions ». *Nature*. Juillet 2003. Vol. 424, n°6946, p. 294-296. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1038/nature01740> >
- [47] 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 ». Université Paris-Saclay, 2017.
- [48] J.-J. Huet, L. Coheur, A. D. Bremaecker, L. D. Wilde, J. Gedopt, W. Hendrix et W. Vandermeulen. « Fabrication and Mechanical Properties of Oxide Dispersion Strengthening

-
- Ferritic Alloy Canning Tubes for Fast Reactor Fuel Pins ». *Nuclear Technology*. Août 1985. Vol. 70, n°2, p. 215-219. Disponible sur : < <https://doi.org/10.13182/NT85-A33645> >
- [49] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito et T. Narita. « Improvement of Creep Strength of 9CrODS Martensitic Steel by Controlling Excess Oxygen and Titanium Concentrations ». *MATERIALS TRANSACTIONS*. 2005. Vol. 46, n°3, p. 487-492. Disponible sur : < <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.487> >
- [50] 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*. Septembre 2012. Vol. 428, n°1-3, p. 131-138. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.08.026> >
- [51] G. Spartacus, J. Malaplate, D. Menut, C. Toffolon-Masclat, D. Sornin, R. Guillou, A. Gangloff, S. Urvoy, F. De Geuser et A. Deschamps. « Characterization of the nature and morphology of coarse precipitation in various oxide dispersion strengthened steels ». *Materialia*. Juin 2021. Vol. 17, p. 101117. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101117> >
- [52] F. Abe, T. Noda, H. Araki et S. Nakazawa. « Alloy composition selection for improving strength and toughness of reduced activation 9Cr-W steels ». *Journal of Nuclear Materials*. Mars 1991. Vol. 179-181, p. 663-666. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90176-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90176-8) >
- [53] F. Abe, ÉD. « Creep-resistant steels ». Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2008. 678 pages (Woodhead publishing in materials). ISBN : 978-1-84569-178-3.
- [54] 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*. 2003. Vol. 43, n°10, p. 1640-1646. Disponible sur : < <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.1640> >
- [55] T. Narita, S. Ukai, S. Ohtsuka et M. Inoue. « Effect of tungsten addition on microstructure and high temperature strength of 9CrODS ferritic steel ». *Journal of Nuclear Materials*. Octobre 2011. Vol. 417, n°1-3, p. 158-161. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.060> >
- [56] 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*. Juin 2015. Vol. 91, p. 340-354. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.03.014> >
- [57] S. Ukai, S. Ohtsuka, T. Kaito, H. Sakasegawa, N. Chikata, S. Hayashi et S. Ohnuki. « High-temperature strength characterization of advanced 9Cr-ODS ferritic steels ». *Materials Science and Engineering: A*. Juin 2009. Vol. 510-511, p. 115-120. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.04.126> >
- [58] J. Li, T. He, P. Zhang, L. Cheng et L. Wang. « Effect of large-size carbides on the anisotropy of mechanical properties in 11Cr-3Co-3W martensitic heat-resistant steel for turbine high temperature blades in ultra-supercritical power plants ». *Materials Characterization*. Janvier

2020. Vol. 159, p. 110025. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.110025> >
- [59] M. Loyer-Prost. « Influence des conditions de broyage sur la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers ODS ». INSA Rennes, 2014.
- [60] 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*. Avril 2016. Vol. 472, p. 143-152. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.01.019> >
- [61] H. Oka, T. Tanno, S. Ohtsuka, Y. Yano, T. Uwaba, T. Kaito et M. Ohnuma. « Effect of thermo-mechanical treatments on nano-structure of 9Cr-ODS steel ». *Nuclear Materials and Energy*. Décembre 2016. Vol. 9, p. 346-352. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.10.007> >
- [62] Z. Lu, R. G. Faulkner, N. Riddle, F. D. Martino et K. Yang. « Effect of heat treatment on microstructure and hardness of Eurofer 97, Eurofer ODS and T92 steels ». *Journal of Nuclear Materials*. Avril 2009. Vol. 386-388, p. 445-448. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.152> >
- [63] E. Vakhitova. « Microstructural and micromechanical study of ODS steel tubes transformed by cold pilgering process ». Université de technologie de Troyes, 2018.
- [64] A. Karch. « Étude des évolutions microstructurales lors de la transformation à chaud d'aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxydes ». École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.
- [65] M. Dade. « Plasticité d'alliages nanorenforcés pour le gainage combustible des réacteurs de 4ème génération : compréhension et modélisation de l'influence des différents paramètres microstructuraux sur le comportement d'alliages modèles ». Université Grenoble Alpes, 2015. Disponible sur : < <http://www.theses.fr/2015GREAI102/document> >
- [66] X. Boulnat. « FAST high-temperature consolidation of Oxide-Dispersion Strengthened (ODS) steels : Process, microstructure, precipitation, properties. » INSA de Lyon, 2014.
- [67] 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*. Octobre 2004. Vol. 335, n°1, p. 83-102. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.06.010> >
- [68] K. D. Zilnyk, V. B. Oliveira, H. R. Z. Sandim, A. Möslang et D. Raabe. « Martensitic transformation in Eurofer-97 and ODS-Eurofer steels: A comparative study ». *Journal of Nuclear Materials*. Juillet 2015. Vol. 462, p. 360-367. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.12.112> >
- [69] 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*. Juillet 2002. Vol. 39, n°7, p. 778-788. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1080/18811248.2002.9715260> >

-
- [70] T. Yamashiro, S. Ukai, N. Oono, S. Ohtsuka et T. Kaito. « Microstructural stability of 11Cr ODS steel ». *Journal of Nuclear Materials*. Avril 2016. Vol. 472, p. 247-251. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.01.002> >
- [71] S. Ohtsuka, S. Ukai, H. Sakasegawa, M. Fujiwara, T. Kaito et T. Narita. « Nano-mesoscopic structural characterization of 9Cr-ODS martensitic steel for improving creep strength ». *Journal of Nuclear Materials*. Août 2007. Vol. 367-370, p. 160-165. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.004> >
- [72] S. Ukai, T. Nishida, T. Okuda et T. Yoshitake. « R&D of oxide dispersion strengthened ferritic martensitic steels for FBR ». *Journal of Nuclear Materials*. Octobre 1998. Vol. 258-263, p. 1745-1749. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00241-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00241-4) >
- [73] Y. Yazawa, T. Furuhashi et T. Maki. « Effect of matrix recrystallization on morphology, crystallography and coarsening behavior of vanadium carbide in austenite ». *Acta Materialia*. Juillet 2004. Vol. 52, n°12, p. 3727-3736. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.04.027> >
- [74] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet et P. Combrade. « Métallurgie : du minerai au matériau ». 2^e éd. Paris : Dunod, 2013. ISBN : 978-2-10-059754-3.
- [75] F. Saint-Antonin. « Essais de fluage ». *Techniques de l'ingénieur*. Juillet 1995. p. 15.
- [76] J. Vanaja, K. Laha, R. Mythili, K. S. Chandravathi, S. Saroja et M. D. Mathew. « Creep deformation and rupture behaviour of 9Cr-1W-0.2V-0.06Ta Reduced Activation Ferritic-Martensitic steel ». *Materials Science and Engineering: A*. Janvier 2012. Vol. 533, p. 17-25. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.112> >
- [77] T. Shrestha, M. Basirat, I. Charit, G. P. Potirniche et K. K. Rink. « Creep rupture behavior of Grade 91 steel ». *Materials Science and Engineering: A*. Mars 2013. Vol. 565, p. 382-391. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.12.031> >
- [78] V. Gaffard, A. F. Gourgues-Lorenzon et J. Besson. « High temperature creep flow and damage properties of 9Cr1MoNbV steels: Base metal and weldment ». *Nuclear Engineering and Design*. Décembre 2005. Vol. 235, n°24, p. 2547-2562. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2005.07.001> >
- [79] M. Basirat, T. Shrestha, G. P. Potirniche, I. Charit et K. Rink. « A study of the creep behavior of modified 9Cr-1Mo steel using continuum-damage modeling ». *International Journal of Plasticity*. Octobre 2012. Vol. 37, p. 95-107. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.04.004> >
- [80] G. I. Taylor. « The Mechanism of Plastic Deformation of Crystals. Part I. Theoretical ». *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. Juillet 1934. Vol. 145, n°855, p. 362-387. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0106> >
- [81] J. Lemaitre, J.-L. Chaboche, A. Benallal et R. Desmorat, Éd. « Mécanique des matériaux solides ». 3^e et nouvelle édition éd. Paris : Dunod, 2009. 577 pages (Sciences sup Physique). ISBN : 978-2-10-051623-0.

-
- [82] R. A. Masumura, P. M. Hazzledine et C. S. Pande. « Yield stress of fine grained materials ». *Acta Materialia*. Août 1998. Vol. 46, n°13, p. 4527-4534. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00150-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00150-5) >
- [83] A. Gorzel et G. Sautho. « Diffusion creep of intermetallic TiAl alloys ». *Intermetallics*. 1999. p. 10.
- [84] J.-H. Schmitt et T. Iung. « Durcissement des alliages métalliques - Impact de la microstructure sur la déformation plastique ». *Techniques de l'Ingénieur*. 2016. p. 28.
- [85] T. Gladman. « Precipitation hardening in metals ». *Materials Science and Technology*. Janvier 1999. Vol. 15, n°1, p. 30-36. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1179/026708399773002782> >
- [86] E. Orowan. « Symposium on internal stresses in metals and alloys ». *Institute of Metals, London*. 1948. Vol. 451,.
- [87] C. Qiu, C. Panwisawas, M. Ward, H. C. Basoalto, J. W. Brooks et M. M. Attallah. « On the role of melt flow into the surface structure and porosity development during selective laser melting ». *Acta Materialia*. Septembre 2015. Vol. 96, p. 72-79. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.004> >
- [88] F. Pettinari-Sturmel, S. Raujol, J. Douin et A. Coujou. « The role of the γ/γ' interfaces in the creep behavior of the NR3 superalloy ». p. 7.
- [89] J. Rösler et E. Arzt. « A new model-based creep equation for dispersion strengthened materials ». *Acta Metallurgica et Materialia*. Avril 1990. Vol. 38, n°4, p. 671-683. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90223-4](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90223-4) >
- [90] J. Rösler, R. Joos et E. Arzt. « Microstructure and creep properties of dispersion-strengthened aluminum alloys ». *Metallurgical Transactions A*. Mai 1992. Vol. 23, n°5, p. 1521-1393. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/BF02647335> >
- [91] M. Clavel et A. Pineau. « Fatigue behaviour of two nickel-base alloys I: Experimental results on low cycle fatigue, fatigue crack propagation and substructures ». *Materials Science and Engineering*. Septembre 1982. Vol. 55, n°2, p. 157-171. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(82\)90129-X](https://doi.org/10.1016/0025-5416(82)90129-X) >
- [92] T. Iung et J.-H. Schmitt. « Durcissement des aciers - Aciers ferritiques, perlitiques, bainitiques et martensitiques ». *Techniques de l'Ingénieur*. 2017. n°M4341, p. 23.
- [93] M. Sauzay. « Déformation et endommagement des aciers martensitiques revenus à haute température - Fatigue, fluage et fatigue-fluage ». *Techniques de l'Ingénieur*. 2012. n°4180, p. 26.
- [94] P. J. Ennis et A. Czyrska-Filemonowicz. « Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications ». *Sadhana*. Juin 2003. Vol. 28, n°3-4, p. 709-730. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/BF02706455> >

-
- [95] F. Abe. « Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants ». *Science and Technology of Advanced Materials*. Janvier 2008. Vol. 9, n°1, p. 013002. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/013002> >
- [96] J. Rösler et A. G. Evans. « The effect of reinforcement size on the creep strength of intermetallic matrix composites ». In : WHANG SH, POPE DP, LIU CT, Éd. *High Temperature Aluminides and Intermetallics*. Oxford : Elsevier, 1992. p. 438-443. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/B978-1-85166-822-9.50071-6> > ISBN : 978-1-85166-822-9.
- [97] H. J. Frost et M. F. Ashby. « Deformation-mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics ». 1st ed. Oxford [Oxfordshire]; New York : Pergamon Press, 1982. 166 pages ISBN : 978-0-08-029338-7.
- [98] Y. De Carlan. « Les matériaux au coeur du processus d'innovation ». *Clefs CEA*. 2010. n°59, p. 33.
- [99] H. Okada, S. Ukai et M. Inoue. « Effects of Grain Morphology and Texture on High Temperature Deformation in Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels ». *Journal of Nuclear Science and Technology*. Décembre 1996. Vol. 33, n°12, p. 936-943. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1080/18811248.1996.9732035> >
- [100] N. Hervé. « Fluage d'aciers renforcés par dispersion nanométrique : caractérisation, modélisation et optimisation de la microstructure ». Université Grenoble Alpes, 2016.
- [101] M. Ratti. « Développement de nouvelles nuances d'aciers ferritiques / martensitiques pour le gainage d'éléments combustibles des réacteurs à neutrons rapides au sodium ». Institut polytechnique de Grenoble, 2009.
- [102] C. Zakine, C. Prioul et D. François. « Creep behaviour of ODS steels ». *Materials Science and Engineering: A*. Novembre 1996. Vol. 219, n°1-2, p. 102-108. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10415-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10415-9) >
- [103] F. R. N. Nabarro et H. L. De Villiers. « The physics of creep: creep and creep-resistant alloys ». London ; Bristol, Pa : Taylor & Francis, 1995. 413 pages ISBN : 978-0-85066-852-0.
- [104] S. Ukai, T. Narita, A. Alamo et P. Parmentier. « Tube manufacturing trials by different routes in 9CrW-ODS martensitic steels ». *Journal of Nuclear Materials*. Août 2004. Vol. 329-333, p. 356-361. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.082> >
- [105] T. Jaumier, S. Vincent, L. Vincent et R. Desmorat. « Creep and damage anisotropies of 9%Cr and 14%Cr ODS steel cladding ». *Journal of Nuclear Materials*. Mai 2019. Vol. 518, p. 274-286. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.02.041> >
- [106] D. Sornin, U. Ehrnstén, N. Mozzani, J. Rantala, M. Walter, A. Hobt, J. Aktaa, E. Oñorbe, M. Hernandez-Mayoral, A. Ulbricht, S. Gicquel, L. Frank et Y. De Carlan. « Creep Properties of 9Cr and 14Cr ODS Tubes Tested by Inner Gas Pressure ». *Metall Mater Trans A*. Août 2021. Vol. 52, n°8, p. 3541-3552. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06327-0> >

-
- [107] 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*. Octobre 2017. Vol. 494, p. 20-28. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.002> >
- [108] P. Parmentier. « Etude de la mise en forme de différentes nuances d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes (ODS) ». CEA, 2001.
- [109] ML Hamilton, DS Gelles, RJ Lobsinger, MM Paxton, et WF Brown. « Fabrication technology for ODS Alloy MA957 ». 2000. Disponible sur : < <https://doi.org/10.2172/752167> >
- [110] M. Inoue. « Research and development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for sodium cooled fast breeder reactor fuels ». Octobre 2007.
- [111] 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*. Septembre 2012. Vol. 428, n°1-3, p. 47-53. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.12.013> >
- [112] P. Olier, J. Malaplate, M. H. Mathon, D. Nunes, D. Hamon, L. Toualbi, Y. De Carlan et L. Chaffron. « Chemical and microstructural evolution on ODS Fe-14CrWTi steel during manufacturing stages ». *Journal of Nuclear Materials*. Septembre 2012. Vol. 428, n°1-3, p. 40-46. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.042> >
- [113] L. Toualbi, C. Cayron, P. Olier, R. Logé et Y. De Carlan. « Relationships between mechanical behavior and microstructural evolutions in Fe 9Cr-ODS during the fabrication route of SFR cladding tubes ». *Journal of Nuclear Materials*. Novembre 2013. Vol. 442, n°1-3, p. 410-416. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.052> >
- [114] T. Muroga, T. Nagasaka, Y. Li, H. Abe, S. Ukai, A. Kimura et T. Okuda. « Fabrication and characterization of reference 9Cr and 12Cr-ODS low activation ferritic/martensitic steels ». *Fusion Engineering and Design*. Octobre 2014. Vol. 89, n°7-8, p. 1717-1722. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.01.010> >
- [115] T. Narita, S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka et T. Kobayashi. « Development of Two-Step Softening Heat Treatment for Manufacturing 12Cr-ODS Ferritic Steel Tubes ». *Journal of Nuclear Science and Technology*. Octobre 2004. Vol. 41, n°10, p. 1008-1012. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1080/18811248.2004.9726324> >
- [116] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida et M. Fujiwara. « Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials ». *Journal of Nuclear Materials*. Septembre 1993. Vol. 204, p. 65-73. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90200-I](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90200-I) >
- [117] E. Vasquez, P.-F. Giroux, F. Lomello, M. Nussbaum, H. Maskrot, F. Schuster et P. Castany. « Effect of powder characteristics on production of oxide dispersion strengthened Fe 14Cr steel by laser powder bed fusion ». *Powder Technology*. Janvier 2020. Vol. 360, p. 998-1005. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.022> >

-
- [118] T. Tokunaga, K. Hasegawa et F. Masuyama. « Phase transformation behavior of Grade 91 ferritic steel ». *Materials Science and Engineering: A*. Juin 2009. Vol. 510-511, p. 158-161. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.05.059> >
- [119] T. Maitland et S. Sitzman. « Backscattering Detector and EBSD in Nanomaterials Characterization. » In : *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. 2007. ISBN : 978-0-387-33325-0.
- [120] T. Baudin. « Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations ». *Techniques de l'ingénieur*. 2010. p. 24.
- [121] J. Ruste. « Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation ». *Techniques de l'Ingénieur*. 2009.
- [122] H. Schnablegger et Y. Singh. « The SAXS Guide ». 3rd éd. 2017. ISBN : 18012013.
- [123] 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*. Octobre 2009. Vol. 57, n°18, p. 5571-5581. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.054> >
- [124] K. Yager. « GISAXS ». *GISAXS Community Website*. Disponible sur : < http://gisaxs.com/index.php/Main_Page >
- [125] B. L. Henke, E. M. Gullikson et J. C. Davis. « X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission and Reflection ». *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. Mars 1993. Vol. 54, n°2, p. 1-170.
- [126] 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*. Avril 2013. Vol. 46, n°2, p. 365-371. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1107/S0021889813001295> >
- [127] I. Bressler, B. R. Pauw et A. F. Thünemann. « McSAS: software for the retrieval of model parameter distributions from scattering patterns ». *Journal of Applied Crystallography*. Juin 2015. Vol. 48, n°3, p. 962-969. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1107/S1600576715007347> >
- [128] G. M. Pharr et W. C. Oliver. « Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation ». *MRS Bull.* Juillet 1992. Vol. 17, n°7, p. 28-33. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1557/S0883769400041634> >
- [129] H. Salmon-Legagneur. « Caractérisation de l'endommagement à haute température d'aciers ferritiques à 14%Cr renforcés par dispersion de nano-oxydes ». Université de recherche Paris Sciences lettres, 2017.
- [130] F. Otto, Y. Yang, H. Bei et E. P. George. « Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys ». *Acta Materialia*. Avril 2013. Vol. 61, n°7, p. 2628-2638. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042> >

-
- [131] C. García de Andrés. « Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels ». *Materials Characterization*. Février 2002. Vol. 48, n°1, p. 101-111. Disponible sur : < [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(02\)00259-0](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(02)00259-0) >
- [132] M. Dadé, J. Malaplate, J. C. Brachet, T. Guilbert et C. Toffolon-Masclat. « Influence of chemical composition on the microstructure and phase transformations of Fe-14Cr ferritic steels ». *Materialia*. Septembre 2019. Vol. 7, p. 100388. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100388> >
- [133] C. R. Das, S. K. Albert, A. K. Bhaduri et B. S. Murty. « Characterization of Ferrite in Tempered Martensite of Modified 9Cr-1Mo Steel Using the Electron Backscattered Diffraction Technique ». *Metall and Mat Trans A*. Décembre 2011. Vol. 42, n°13, p. 3849-3852. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0941-3> >
- [134] M. Nowell, S. Wright et J. Carpenter. « Differentiating Ferrite and Martensite in Steel Microstructures Using Electron Backscatter Diffraction ». *aterials Science and Technology Conference and Exhibition 2009, MS and T'09*. 2009. Vol. 2, p. 12.
- [135] A. Kumar, A. Dutta, S. K. Makineni, M. Herbig, R. H. Petrov et J. Sietsma. « In-situ observation of strain partitioning and damage development in continuously cooled carbide-free bainitic steels using micro digital image correlation ». *Materials Science and Engineering: A*. Mai 2019. Vol. 757, p. 107-116. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.098> >
- [136] L. Mujica, S. Weber, H. Pinto, C. Thomy et F. Vollertsen. « Microstructure and mechanical properties of laser-welded joints of TWIP and TRIP steels ». *Materials Science and Engineering: A*. Mars 2010. Vol. 527, n°7-8, p. 2071-2078. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.11.050> >
- [137] J. Wu, P. J. Wray, C. I. Garcia, M. Hua et A. J. Deardo. « Image Quality Analysis: A New Method of Characterizing Microstructures ». *ISIJ International*. 2005. Vol. 45, n°2, p. 254-262. Disponible sur : < <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.254> >
- [138] D. Tanprayoon, S. Srisawadi, Y. Sato, M. Tsukamoto et T. Suga. « Microstructure and hardness response of novel 316L stainless steel composite with TiN addition fabricated by SLM ». *Optics & Laser Technology*. Septembre 2020. Vol. 129, p. 106238. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106238> >
- [139] H. Sassoulas. « Traitements thermiques des aciers inoxydables ». *Techniques de l'Ingénieur*. Mars 2016. n°M1555, p. 24.
- [140] M. Karhu et V. Kujanpää. « Solidification Cracking Studies in Multi Pass Laser Hybrid Welding of Thick Section Austenitic Stainless Steel ». In : BÖLLINGHAUS T, LIPPOLD J, CROSS CE, Éd. *Hot Cracking Phenomena in Welds III*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 161-182. Disponible sur : < https://doi.org/10.1007/978-3-642-16864-2_10 > ISBN : 978-3-642-16863-5.
- [141] A. L. Schaeffler. « Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metal ». *Metal Progress*. 1949.

-
- [142] W. T. De Long. « Measurement and calculation of ferrite in stainless steel weld metal ». *Welding Journal*. 1956. Vol. 21, n°11, p. 521-528.
- [143] F. C. Hull. « Delta ferrite and martensite formation in stainless steels ». *Welding Journal*. 1973. Vol. 52, p. 193-203.
- [144] Ö. Hammar et U. Svensson. « Solidification and casting of metals ». *The metals society*. 1979. p. 401-410.
- [145] D. J. Kotechki et T. A. Siewert. « WRC-1992 Constitution diagram for stainless steel weld metals: a modification of the WRC-1988 diagram ». *Welding Journal*. 1992. Vol. 71, n°5, p. 171-178.
- [146] D. Sornin, T. Grosdidier, J. Malaplate, I. Tiba, P. Bonnaille, N. Allain-Bonasso et D. Nunes. « Microstructural study of an ODS stainless steel obtained by Hot Uni-axial Pressing ». *Journal of Nuclear Materials*. Août 2013. Vol. 439, n°1-3, p. 19-24. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.03.066> >
- [147] 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*. Février 2017. Vol. 484, p. 183-192. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.12.007> >
- [148] J. Svoboda, F. D. Fischer, P. Fratzl, E. G. Ger et N. K. Simha. « Kinetics of interfaces during diffusional transformations ». *Acta Materialia*. 2001. Vol. 49, n°7, p. 11. Disponible sur : < [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00012-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00012-X) >
- [149] D. N. Hanlon, J. Sietsma et S. Van der Zwaag. « The Effect of Plastic Deformation of Austenite on the Kinetics of Subsequent Ferrite Formation. » *ISIJ International*. 2001. Vol. 41, n°9, p. 1028-1036. Disponible sur : < <https://doi.org/10.2355/isijinternational.41.1028> >
- [150] S. Denis, S. Sjöström et A. Simon. « Coupled temperature, stress, phase transformation calculation ». *MTA*. Juillet 1987. Vol. 18, n°7, p. 1203-1212. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/BF02647190> >
- [151] E. Gamsjäger, M. Militzer, F. Fazeli, J. Svoboda et F. D. Fischer. « Interface mobility in case of the austenite-to-ferrite phase transformation ». *Computational Materials Science*. Août 2006. Vol. 37, n°1-2, p. 94-100. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.12.011> >
- [152] E. Gamsjäger, F. D. Fischer et J. Svoboda. « Influence of non-metallic inclusions on the austenite-to-ferrite phase transformation ». *Materials Science and Engineering: A*. Janvier 2004. Vol. 365, n°1-2, p. 291-297. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.09.038> >
- [153] J. Lee, J. Park et T. Tanaka. « Effects of interaction parameters and melting points of pure metals on the phase diagrams of the binary alloy nanoparticle systems: A classical approach based on the regular solution model ». *Calphad*. Juin 2009. Vol. 33, n°2, p. 377-381. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.11.001> >

- [154] V. M. Samsonov, N. Y. Sdobnyakov et A. N. Bazulev. « Size dependence of the surface tension and the problem of Gibbs thermodynamics extension to nanosystems ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Mai 2004. Vol. 239, n°1-3, p. 113-117. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.01.016> >
- [155] F. Larson et J. Miller. « Mechanical Behavior of Crystalline Solids at Elevated Temperature ». *Transactions ASME*. 1952. Vol. 74, p. 765-771.
- [156] F. Abe et S. Nakazawa. « The effect of tungsten on creep ». *MTA*. Novembre 1992. Vol. 23, n°11, p. 3025-3034. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/BF02646120> >
- [157] S. Morito, H. Saito, T. Ogawa, T. Furuhashi et T. Maki. « Effect of Austenite Grain Size on the Morphology and Crystallography of Lath Martensite in Low Carbon Steels ». *ISIJ Int.* 2005. Vol. 45, n°1, p. 91-94. Disponible sur : < <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.91> >
- [158] S. Morito, H. Yoshida, T. Maki et X. Huang. « Effect of block size on the strength of lath martensite in low carbon steels ». *Materials Science and Engineering: A*. Novembre 2006. Vol. 438-440, p. 237-240. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.12.048> >
- [159] H. Sakasegawa, S. Ohtsuka, S. Ukai, H. Tanigawa, M. Fujiwara, H. Ogiwara et A. Kohyama. « Microstructural evolution during creep of 9Cr-ODS steels ». *Fusion Engineering and Design*. Février 2006. Vol. 81, n°8-14, p. 1013-1018. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.09.045> >
- [160] A. Steckmeyer, M. Praud, B. Fournier, J. Malaplate, J. Garnier, J. L. Béchade, I. Tournié, A. Tancray, A. Bougault et P. Bonnaille. « Tensile properties and deformation mechanisms of a 14Cr ODS ferritic steel ». *Journal of Nuclear Materials*. Octobre 2010. Vol. 405, n°2, p. 95-100. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.07.027> >
- [161] H. Sakasegawa, S. Ukai, M. Tamura, S. Ohtsuka, H. Tanigawa, H. Ogiwara, A. Kohyama et M. Fujiwara. « Creep constitutive equation of dual phase 9Cr-ODS steel ». *Journal of Nuclear Materials*. Février 2008. Vol. 373, n°1-3, p. 82-89. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.031> >
- [162] T. Kaito, S. Ohtsuka, M. Inoue, T. Asayama, T. Uwaba, S. Mizuta, S. Ukai, T. Furukawa, C. Ito, E. Kagota, R. Kitamura, T. Aoyama et T. Inoue. « In-pile creep rupture properties of ODS ferritic steel claddings ». *Journal of Nuclear Materials*. Avril 2009. Vol. 386-388, p. 294-298. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.117> >
- [163] E. Felder. « Plasticité en mise en forme - Comportement rigide-plastique ». *Techniques de l'Ingénieur*. 2017. n°M3003, p. 19.
- [164] E. J. Pavlina et C. J. Van Tyne. « Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels ». *J. of Materi Eng and Perform.* Décembre 2008. Vol. 17, n°6, p. 888-893. Disponible sur : < <https://doi.org/10.1007/s11665-008-9225-5> >
- [165] M. Couvrat. « Fabrication d'aciers ODS à haute performance : relation procédé-microstructure-propriétés mécaniques ». Université de Rennes, 2013.

Table des figures et tableaux

Figure I-1: Schéma du principe de fonctionnement d'un réacteur de type SFR [1].	24
Figure I-2 : Schéma d'une aiguille et d'un assemblage du réacteur Phénix [4].	26
Figure I-3 : Comparaison du gonflement sous irradiation d'aciers austénitiques et ferritiques [7].	27
Figure I-4 : Comparaison des propriétés en fluage des aciers austénitiques, ferritiques et ODS [9].	28
Figure I-5 : Diagramme d'équilibre des phases pour un alliage binaire Fer-Chrome [41].	31
Figure I-6 : Comparaison de l'élongation à rupture au cours d'essais de fluage à 600°C pour un acier ferritique renforcé ODS et non renforcé [48].	33
Figure I-7 : Microstructure à l'issue de la consolidation d'un acier ODS 14% <i>m</i> Cr élaboré par extrusion à chaud (a) et par CIC (b) [60].	35
Figure I-8 : Microstructure à l'issue de la consolidation d'un acier ODS 9% <i>m</i> Cr élaboré par extrusion à chaud (a) et par CIC (b) [61].	36
Figure I-9 : Comparaison de l'évolution de la taille de grains d'un acier 9% <i>m</i> Cr (EUROFER 97) renforcé (ODS) et non renforcé ODS [62]. L'acier T92 n'est pas renforcé et contient 9% <i>m</i> Cr.	36
Figure I-10 : Cartographie IPF d'un acier ODS 9% <i>m</i> Cr à l'issue du filage (a) [63] et à l'issue du filage et d'un traitement ferritique à 1050°C 1h refroidissement lent dans le four (b) [17].	37
Figure I-11 : Cartographie IPF d'un acier ODS 14% <i>m</i> Cr dans la direction longitudinale (direction de filage)[64].	38
Figure I-12 : Cartographie IPF d'un acier ODS ferritique consolidé par CIC [65].	38
Figure I-13 : Mise en évidence d'une phase ferritique par diffraction aux rayons X [33].	40
Figure I-14 : Différence d'amplitude de changement de phases lors du suivi du changement de phases par dilatométrie entre un acier ODS contenant de la ferrite non transformée et un acier ODS n'en contenant pas [32].	41
Figure I-15 : Illustration de la formation de la ferrite résiduelle dans un acier ODS [33].	42
Figure I-16 : Effet du changement de phases de la matrice sur la taille des nano-précipités dans un acier ODS [32]. Le matériau « fully ferritic » possède une matrice qui ne change pas de phases tandis que le matériau « fully martensitic » présente une matrice qui change de phases.	43
Figure I-17 : Comportement en fluage d'ODS comportant ou non de la ferrite non transformée [57].	43
Figure I-18 : Courbe de fluage conventionnelle.	44
Figure I-19 : Evolution des déformations lors du chargement en fluage [75].	46
Figure I-20 : Modification de la chimie aux joints de grains avec le grossissement de précipités <i>M</i> 23C6 (pointés par les flèches rouges) d'un acier martensitique [76].	47
Figure I-21 : Observation en électrons rétrodiffusés de l'apparition de cavités au sein d'un acier à l'issue du fluage [78].	48
Figure I-22 : Schéma de l'insertion de particules incohérentes (a), cohérentes (b) et quasi cohérentes (c) [84].	52

Figure I-23 : Mécanisme de franchissement par contournement, situation initiale (a), franchissement critique (b), contournement formation de la boucle d'Orowan (c), obstacle contourné (d).....	53
Figure I-24 : Boucle d'Orowan dans un alliage NR3 [88]......	53
Figure I-25 : Cliché MET champ sombre du cisaillement d'un précipité γ' dans un alliage Waspalloy [91].	54
Figure I-26 : Rupture de pente du régime secondaire dans le cas d'acier martensitique [94].....	55
Figure I-27 : Carte d'Ashby pour un alliage de nickel non renforcé ODS (a) et renforcé ODS (b) [97].	56
Figure I-28 : Fluage d'un acier ferritique 18%Cr renforcé ODS et non renforcé [98,101].	57
Figure I-29 : Comparaison schématique des exposants à contrainte n de la loi de Norton selon les mécanismes et la présence de particules [90].	58
Figure I-30 : Comparaison des temps à rupture en fluage à 650°C de nuances martensitiques (9% Cr) et ferritiques (14% Cr) [18]. Ces nuances sont obtenues par extrusion à chaud. La direction de sollicitation est parallèle à la direction d'extrusion.	59
Figure I-31 : Comparaison des temps à rupture en fluage à 650°C de nuances martensitiques (9% Cr) et ferritiques (14% Cr) selon la direction de sollicitation [105]. Les éprouvettes sont issues de tubes laminés. La direction de sollicitation est parallèle à la direction d'extrusion pour les tuile (tile), perpendiculaire pour les anneaux (ring). Les essais de pression interne complètent ces deux sollicitations.....	60
Figure I-32 : Microstructure d'un acier ODS martensitique issu d'une gamme de déformation (45%) et d'un traitement thermique avec changement de phases ($\alpha \rightarrow \gamma$) à l'état ferritique (a) [104]. Microstructure d'un acier ODS ferritique après une gamme de déformation (50%) et d'un traitement thermique à 1200°C pendant 1h dans le cas d'un état non recristallisé (b) et d'un état recristallisé (c) [21].	62
Figure I-33 : Evolution de la microstructure au cours de la déformation à froid et d'un traitement thermique [63]. De gauche à droite, état initial avec peu de dislocation, état déformé avec une forte densité de dislocations, état restauré par annihilation (ou réarrangement), état à l'apparition de la germination et grossissement des nouveaux grains par changement de phases et état composés de nouveaux grains avec peu de dislocations.....	63
Figure I-34 : Gamme de mise en forme à froid d'un acier ODS martensitique avec un traitement thermique inter-passes dans le domaine austénitique [113].	64
Figure I-35 : Comparaison de la gamme de laminage d'une nuance ODS martensitique (9Cr-ODS) dont le traitement thermique est effectué à 1050°C et une nuance ferritique (12Cr-ODS) dont le traitement thermique est effectué à 1100°C ou 1150°C [10]. Cold Rolling (CR) correspondant à 50% de déformation, Heat Treatment (HT) à 1050°C pour 9Cr-ODS et 1100°C (ou 1150°C) pour 12Cr ODS.	64
Figure II-1 : Morphologie des poudres d'acier à l'état atomisé (a) (b) et à l'état broyé avec les renforts Y_2O_3 et TiH_2 , d'après les travaux de Vasquez [117].....	70

Figure II-2 : Schéma d'une gaine de filage.	71
Figure II-3 : Comparaison du principe de consolidation par extrusion à chaud et par compaction isostatique à chaud.	72
Figure II-4 : Schéma des directions de prélèvement des échantillons.	73
Figure II-5 : Schéma d'une DSC.	74
Figure II-6 : Schéma d'un dilatomètre.	75
Figure II-7 : Schéma de la poire d'interaction entre le faisceau d'électrons incident et la matière..	76
Figure II-8 : Schéma de principe d'un dispositif d'EBSD.	77
Figure II-9 : Schéma de formation d'un diagramme de Kikuchi [120].	78
Figure II-10 : Code couleur pour l'analyse des cartographies d'orientations (IPF).	79
Figure II-11 : Schéma d'une colonne de microsonde de Castaing [121].	80
Figure II-12 : Schéma de la diffraction de Bragg.	81
Figure II-13 : Schéma illustrant le principe de la SAXS en comparaison de la microscopie conventionnelle [122].	83
Figure II-14 : Exemple de courbe de diffusion en fonction du vecteur d'onde q	86
Figure II-15 : Principe (simplifié) de fonctionnement de l'algorithme de Monte Carlo pour l'analyse des courbes de diffusion de SAXS à partir des travaux de Pauw [127].	87
Figure II-16 : Schéma d'un dispositif de fluage [75].	90
Figure II-17 : Schéma illustrant le principe du fonctionnement d'un laminoir plan.	91
Figure II-18 : Schéma récapitulatif du processus d'élaboration des nuances.	92
Figure II-19 : Schéma descriptif de l'ensemble des nuances étudiées.	93
Figure III-1 : Diagramme de phases Fe-Cr calculé avec ThermoCalc (TCFE5) pour la composition chimique (hors chrome, aluminium, silicium, azote et yttrium) mesurée sur l'acier 10Cr ODS (Tableau II-3).	99
Figure III-2 : Spectre de DRX des nuances renforcées comportant 10% <i>m Cr</i> (a) et 12% <i>m Cr</i> (b) sur la plage d'angle [48°, 60°] et zoom sur les pics d'austénite et de ferrite à 1050°C sur la plage d'angle [49,5°, 52°].	101
Figure III-3 : Spectre de DRX de la nuance 10Cr ODS sur la plage d'angle [40°, 110°].	102
Figure III-4 : Comparaisons des réponses dilatométriques des nuances renforcées et non renforcées comportant 10% <i>m Cr</i> (a) et 12% <i>m Cr</i> (b).	103
Figure III-5 : Forme de la boucle γ dans le diagramme de phases Fer-Chrome selon les données ThermoCalc (a), selon les données de dilatométrie au chauffage à 1°C/s des nuances non renforcées (b) et des nuances renforcées comportant de la ferrite non transformée (c).	104
Figure III-6 : Procédure simple de chauffage pour les mesures de DSC.	105
Figure III-7 : Comparaisons DSC des nuances renforcées et non renforcées comportant 10% <i>m Cr</i> et 12% <i>m Cr</i>	106

Figure III-8 : Forme de la boucle γ dans le diagramme de phases Fer-Chrome selon les données ThermoCalc (a), selon les données de dilatométrie au chauffage à $1^\circ\text{C}/\text{s}$ (b) et selon les données de DSC au chauffage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (c) des nuances non renforcées. 107

Figure III-9 : Evolution du coefficient de dilatation thermique lors d'un chauffage à $1^\circ\text{C}/\text{s}$ de 150°C jusqu'à 1000°C à partir d'un état métallurgique purement ferritique de la nuance comportant $12\%m\text{ Cr}$ 109

Figure III-10 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) de la nuance 10Cr ODS après une trempe à $-10^\circ\text{C}/\text{s}$ depuis 1100°C , vue globale $400 * 400 \mu\text{m}^2$ (a), vues détaillées $100 * 50 \mu\text{m}^2$ (b) et (c).. 113

Figure III-11 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) de la nuance 12Cr ODS après une trempe à $-10^\circ\text{C}/\text{s}$ depuis 1100°C , vue globale $400 * 400 \mu\text{m}^2$ (a), vue détaillée $100 * 50 \mu\text{m}^2$ (b). 113

Figure III-12 : Clichés de diffraction EBSD pour les phases ferritiques (a) et martensitiques (b) [134]. 115

Figure III-13 : Exemple d'analyse de l'IQ pour distinguer la martensite de la ferrite [135]..... 115

Figure III-14 : Distributions surfaciques de l'IQ moyen par grain pour les nuances 10Cr ODS(a) et 12Cr ODS (b) obtenues, respectivement, à partir des cartographies EBSD de la Figure III-10 (c) et de la Figure III-11 (b). 116

Figure III-15 : Répartitions surfaciques des grains à faible IQ associés à la martensite (rouge) et fort IQ associés à la ferrite (bleu) pour les nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) obtenues, respectivement, à partir des graphes d'IQ de la Figure III-14 (a) et de la Figure III-14 (b). 117

Figure III-16 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) de la nuance 10Cr ODS après une trempe à $-10^\circ\text{C}/\text{s}$ depuis 1100°C et figures de pôles pour les phases (a) et (c) de ferrite non transformée, (b) et (d) de martensite distinguées par la méthode du seuil d'IQ. 119

Figure III-17 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) de la nuance 12Cr ODS après une trempe à $-10^\circ\text{C}/\text{s}$ depuis 1100°C et figures de pôles pour les phases (a) et (c) de ferrite non transformée, (b) et (d) de martensite distinguées par la méthode du seuil d'IQ. 119

Figure III-18 : Observations MEB des cartes de nanoindentation pour les nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) dans l'état trempé. 121

Figure III-19 : Cartes de nanoindentation des nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) dans l'état trempé. 121

Figure III-20 : Histogrammes de répartition de l'intensité des indentations de la Figure III-19 pour les nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) à l'état trempé. 122

Figure III-21 : Comparaison de la carte de nanoindentation (a) et de la cartographie IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) (b) de la nuance 10Cr ODS après une trempe à $-10^\circ\text{C}/\text{s}$ depuis 1100°C . Les indents appartenant à la microstructure élémentaire composée de grains allongés ($\langle 110 \rangle \parallel ED$) sont entourés. 122

Figure III-22 : Cartes de nanoindentation des nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) à l'état ferritique. 123

Figure III-23 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) des zones analysées en nano-indentation (Figure III-22) pour les nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) à l'état ferritique.....	124
Figure III-24 : Cartographie de microsonde de Castaing quantitative des éléments chimiques Cr, W, Ti, C, O, Ni, Mn, Al et Si de la nuance 10Cr ODS à l'état trempé.....	125
Figure III-25 : Cartographie de microsonde de Castaing quantitative des éléments chimiques Cr, W, Ti, C, O, Ni, Mn, Al et Si de la nuance 12Cr ODS à l'état trempé.....	126
Figure III-26 : Cartographies de la nuance 12 Cr ODS, IQ (a), IPF $\langle uvw \rangle \parallel ED$ (b) et EDS de chrome (c). Une zone de ferrite non transformée est indiquée en bleu et de martensite en rouge selon le critère d'IQ.	127
Figure III-27 : Effet de l'ajout de nickel sur la boucle gamma du système Fer-Chrome [41].....	128
Figure III-28 : Diagramme ternaire $Fe - Cr - Ni$, à $1050^{\circ}C$, des nuances obtenues à partir des analyses élémentaires mesurées sur les matériaux 10Cr ODS et 12Cr ODS extrudés à chaud pour les modèles de Schaeffer, De Long, Hull, Hammar et WRC. Les courbes bleue et verte délimite les domaines d'existence de la ferrite et de l'austénite.	130
Figure III-29 : Cartographies de microsonde de Castaing du chrome pour les nuances (a) (c) 10Cr ODS et (b) (d) 12Cr ODS à l'issue d'une trempe. Les lignes de microsonde utilisée pour établir les profils de composition chimique de la Figure III-30 sont matérialisées sur les cartographies (a) et (b) sur lesquelles sont réalisés des zooms de $100 \mu m$ de diamètre (c) et (d).....	131
Figure III-30 : Profils de composition chimique des nuances (a) (c) 10Cr ODS trempée et (b) (d) 12Cr ODS trempée obtenus le long des lignes marquées sur les cartographies de microsonde de Castaing de la Figure III-29.....	132
Figure III-31 : Positions dans le diagramme ternaire Fe-Cr-Ni à $1050^{\circ}C$ de chacune des compositions chimiques équivalentes selon les mesures chimiques obtenues à partir des profils de microsonde de Castaing de la nuance 10Cr ODS trempée, les carrés verts correspondent au domaine austénitique, les ronds noirs au domaine biphasé ferrite et austénite et les triangles bleus au domaine ferritique.	133
Figure III-32 : Positions dans le diagramme ternaire Fe-Cr-Ni à $1050^{\circ}C$ de chacune des compositions chimiques équivalentes selon les mesures chimiques obtenues à partir des profils de microsonde de Castaing de la nuance 12Cr ODS trempée, les carrés verts correspondent au domaine austénitique, les ronds noirs au domaine biphasé ferrite et austénite et les triangles bleus au domaine ferritique.	133
Figure III-33 : Equilibre de phases à $1050^{\circ}C$ obtenus par calculs thermodynamiques ThermoCalc pour les compositions chimiques locales des zones à forte teneur et faible teneur en chrome des nuances trempées 10Cr ODS (a) (c) et 12Cr ODS (b) (d). Les zones à faible et forte teneurs en chrome sont identifiées sur les cartographies de microsonde de Castaing de la Figure III-29.....	135
Figure III-34 : Spectres de DRX des nuances non renforcées 10Cr (a) (b) et 12Cr (c) (d) sur la plage d'angles $[48^{\circ}, 60^{\circ}]$ et zoom sur les pics d'austénite et ferrite à $1050^{\circ}C$ et sur la plage d'angles $[40^{\circ}, 110^{\circ}]$	137

Figure III-35 : Equilibres de phases obtenus par calculs thermodynamiques ThermoCalc pour la composition chimique (hors aluminium, silicium, azote et yttrium) mesurée sur l'acier 12Cr ODS (Tableau II-3).....	138
Figure IV-1 : Spectres de DRX des nuances renforcées 9Cr ODS (a) et 11Cr ODS (b) sur la plage d'angles $[48^\circ, 60^\circ]$ et zoom sur les pics d'austénite et de ferrite à 1050°C après plusieurs temps de maintien à cette température.....	148
Figure IV-2 : Spectres de DRX des états vieillis dix heures à 1050°C (10BRTTS et 12BRTTS) des nuances renforcées 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) sur la plage d'angles $[48^\circ, 60^\circ]$	148
Figure IV-3 : Procédure de chauffage du triple cycle de DSC $1050 - 1350 - 1050^\circ\text{C}$ utilisé pour étudier la stabilité en température de la ferrite non transformée.....	150
Figure IV-4 : Triple cycle de DSC suivant la procédure de chauffage de la Figure IV-3 des nuances renforcées 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) et zoom sur les changements de phases respectifs au chauffage (c) et (d).....	151
Figure IV-5 : Comparaison des trois cycles de DSC associés à la procédure de chauffage de la Figure IV-3, lors de la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ pour les nuances 10Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b). Observation de cette même transition pour la nuance non renforcée 10Cr (a) et 12Cr (b).	152
Figure IV-6 : Spectres de DRX des nuances renforcées 10Cr ODS à l'issue du traitement thermique de triple cycle de la Figure IV-3 sur la plage d'angles $[48^\circ, 60^\circ]$ et zoom sur les pics d'austénite et de ferrite à 1050°C (a) et sur la plage d'angles $[40^\circ, 110^\circ]$ (b).....	153
Figure IV-7 : Spectres de DRX de la nuance renforcée 12Cr ODS à l'issue du traitement thermique de triple cycle de la Figure IV-3 sur la plage d'angles $[48^\circ, 60^\circ]$ et zoom sur les pics d'austénite et de ferrite à 1050°C (a) et sur la plage d'angles $[40^\circ, 110^\circ]$ (b).....	153
Figure IV-8 : Spectres de DRX des nuances renforcées obtenues par extrusion 9Cr ODS (a), 11Cr ODS (b), 10Cr ODS (c) et 12Cr ODS (d) sur la plage d'angles $[40^\circ, 110^\circ]$ à la température ambiante, à 1050°C et à l'issue du refroidissement.....	155
Figure IV-9 : Cartographies EBSD $100 * 50 \mu\text{m}^2$ des états trempés des nuances 9Cr ODS (a) (b) et 11Cr ODS (c) (d) et identifications des zones de ferrite non transformée (bleu) et des zones de martensite (rouge).	156
Figure IV-10 : Spectres de DRX des nuances 9Cr ODS (a) et 12Cr ODS (b) renforcées obtenues par CIC sur la plage d'angles $[40^\circ, 110^\circ]$ à la température ambiante, à 1050°C et à l'issue du refroidissement.....	157
Figure IV-11 : Distributions surfaciques de l'IQ moyen par grain pour les nuances trempées 9BRHIP (a) et 12BRHIP (b) obtenues, respectivement, à partir des cartographies EBSD de la Figure IV-12 (a) et de la Figure IV-12 (b).....	158
Figure IV-12 : Cartographies $400 * 400 \mu\text{m}^2$ d'IQ des états trempés des nuances 9Cr ODS (a) (b) et 12Cr ODS (c) (d) consolidées par CIC et identification des zones de ferrite non transformée (bleu) et des zones de martensite (rouge).....	158

Figure IV-13 : Cartographies $100 * 50 \mu m^2$ d'IQ des états trempés de la nuance 9Cr ODS consolidée par filage (a) (b) ou par CIC (c) (d) et identifications des zones de ferrite non transformée (bleu) et des zones de martensite (rouge).	159
Figure IV-14 : Cartographies $100 * 50 \mu m^2$ d'IQ des états trempés de la nuance 12Cr ODS consolidée par filage (a) (b) et par CIC (c) (d) et identification des zones de ferrite non transformée (bleu) et des zones de martensite (rouge).	160
Figure IV-15 : Dilatation thermique en fonction de la température de l'échantillon (a) et du temps (b) pour les nuances 9Cr renforcées et non renforcées consolidées par filage (9BRBFLC10E1 et 9CRBFLC10E1) et par CIC (9BRHIPC10E1 et 9CRHIPC10E1).	160
Figure IV-16 : Evolution de la fraction de ferrite non transformée en fonction de la densité de nano-précipités pour les nuances 9, 10, 11 et 12 Cr ODS suivant leur consolidation et leur vieillissement thermique. Les méthodes de calcul de la fraction de ferrite non transformée sont indiquées entre parenthèses.	163
Figure IV-17 : Evolution de la fraction de ferrite non transformée (a) et de la densité de nano-précipités (b) en fonction de la position du changement de phases au chauffage pour les nuances 9, 10, 11 et 12 Cr ODS suivant leur consolidation et leur vieillissement thermique. Les méthodes de calcul de la fraction de ferrite non transformée sont indiquées entre parenthèses.	164
Figure V-1 : Description de l'historique thermique des sept états flués 10-11-12BRTH (a), 10-12BRTTS (b), 12BRTHLaTH (c) et 11BRMR (d). Les duretés en amont et à l'issue du traitement thermique (ou mécanique) sont indiquées.	173
Figure V-2 : Résumé du plan de fluage à $650^\circ C$ de l'ensemble des états pour chacune des charges, la machine de fluage utilisée au SRMA/LC2M est précisée.	176
Figure V-3 : Courbes de fluage à $650^\circ C$ des essais doublée des états 11BRTH et 12BRTHLaTH pour des chargements de 210 et 180 MPa. (La flèche désigne l'essai en cours ¹).	178
Figure V-4 : Courbes de fluage à $650^\circ C$ des états 10BRTH (a), 12BRTH (b) et 11BRTH (c) et pour des chargements de 210, 180 et 150 MPa. Superposition des charges 210 et 180 MPa pour les états de référence 10-11-12BRTH (d).	180
Figure V-5 : Courbes de fluage à $650^\circ C$ des états 10BRTTS (a) et 12BRTTS (b) pour des chargements de 210 et 180 MPa. Superposition des charges 210 et 180 MPa pour les deux états vieillis 10-12BRTTS (c) et les deux états de référence 10-12BRTH (d).	182
Figure V-6 : Courbes de fluage à $650^\circ C$ de l'état de référence ferritique 11BRTH (a) et de martensitique revenu 11BRMR (b) pour des chargements de 210 et 180 MPa.	184
Figure V-7 : Courbes de fluage à $650^\circ C$ de l'état laminé 12BRTHLaTH (a) et de référence 12BRTH (b) pour des chargements de 210 et 180 MPa.	185
Figure V-8 : Graphique de Norton pour l'état de référence 10BRTH, obtenu pour des essais à $650^\circ C$	188

Figure V-9 : Densité des nano-précipités selon la vitesse de fluage secondaire et le temps à rupture des essais de fluage à 650°C et 210 MPa (a) (b), 180 MPa (c) (d) et 150 MPa (e) des états 10-11-12BRTH, 10-12BRTTS, 11BRMR et 12BRTHLaTH. 190

Figure V-10 : Observations macroscopiques des faciès de rupture et analyse de la striction des éprouvettes de l'état 10BRTH sous le chargement de 210 MPa (a) (b), 180 MPa (c) (d) et 150 MPa (e) (f). Les marques visibles sur l'éprouvette rompue de la figure (f) sont des marques relatives au démontage de l'éprouvette bloquée dans les mors. 194

Figure V-11 : Clichés MEB à cœur des éprouvettes fluées à 650°C sous la charge de 210 MPa pour l'état de référence 12BRTH-1 (a) et l'état vieilli 12BRTTS-1 (b). 195

Figure V-12 : Clichés MEB à cœur des éprouvettes fluées à 650°C sous la charge de 210 MPa pour les états vieillis 10BRTTS-1 (a) et l'état vieilli 12BRTTS-1 (b). 196

Figure V-13 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés à proximité du faciès et sur l'axe de révolution des éprouvettes fluées à 650°C, 10BRTH-1 à 210 MPa (a) et 10BRTH-3 à 180 MPa (b). 196

Figure V-14 : Observation MEB en électrons rétrodiffusés (a) et cartographie EBSD (b) de l'éprouvette polie 10BRTTS-1. 197

Figure V-15 : Cartographies quantitatives de microsonde de Castaing pour les éléments carbone et chrome des nuances 10BRTTS (a) (b) et 12BRTTS (c) (d). 198

Figure V-16 : Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'une fissure initiée à la surface usinée de l'éprouvette issue de l'essai 10BRTTS-1. 199

Figure V-17 : Evolution du paramètre de Larson-Miller en fonction du chargement pour les nuances martensitiques étudiées dans la bibliographie [18,114,161,162] et pour les nuances de la présente thèse. 200

Figure VI-1 : Schéma du barreau de laminage avec les méplats, lesquels constituent deux surfaces plane en contact avec les rouleaux du laminoir. 208

Figure VI-2 : Histoire thermomécanique des nuances comportant 10%*m* et 12%*m Cr* lors de la recherche du seuil d'écrouissage critique du laminage à froid. 209

Figure VI-3 : Evolution de la dureté suivant le traitement thermique appliqué à la nuance 10Cr ODS laminée. Le refroidissement lent assure un état complètement ferritique. Les barres d'erreurs représentent les écarts types de dureté. 210

Figure VI-4 : Barreau pour l'opération de laminage et identification des zones de mesure de dureté. 211

Figure VI-5 : Effet de la localisation (Figure VI-4) des mesures de dureté sur les barreaux des nuances 9-10-11-12Cr ODS à l'issue de la dernière passe de laminage fournissant une déformation cumulée $\epsilon_{ln} = 100\%$ et après traitement thermique (état ferritique) Les barres d'erreurs représentent l'écart type. 212

Figure VI-6 : Evolution de la dureté des nuances 9-10-11Cr ODS dans le plan transverse le long de l'épaisseur du barreau à l'issue de la dernière passe de laminage fournissant une déformation cumulée $\epsilon_{ln} = 100\%$. Les dimensions finales sont matérialisées par les lignes en pointillés. 213

Figure VI-7 : Protocole de mise en forme des nuances à partir du seuil de dureté établi et du choix d'un traitement thermique. k représente le nombre de passes et i le nombre de passes élémentaires.	214
Figure VI-8 : Evolution globale de la dureté à chaque passe de laminage, la déformation atteinte en fin de passe de laminage est indiquée au-dessus des courbes. Le traitement thermique appliqué est identifié par TTn, le numéro de l'opération de laminage est indiqué entre parenthèses.	215
Figure VI-9 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) en vue détaillée $100 * 50 \mu m^2$ à l'état ferritique (TT0) des nuances 9-10-11-12BRTH (a) (b) (c) (d) et à l'état ferritique déformé et traité (TT2) 9-11-12BRTHLa2TH2 (e) (g) (h), (TT3) 10BRTHLa3TH3 (f).	216
Figure VI-10 : Evolution de la dureté en fonction de la déformation à froid ε_{ln} de la nuance 9Cr ODS au cours des passes 1 (La1) et 2 (La2) et de la nuance non renforcée 9Cr. Les barres d'erreurs (en rouge), indiquent l'écart type. Les régressions linéaires et leur coefficient de corrélation R^2 sont indiqués.	218
Figure VI-11 : Evolution de la dureté en fonction de la déformation à froid ε_{ln} des nuances 9-11Cr ODS (a) au cours des passes 1 (La1) et 2 (La2) et des nuances 10-12Cr ODS (b) au cours des passes 1 (La1), 2 (La2) et éventuellement 3 (La3)	219
Figure VI-12 : Spectre de DRX de la nuance renforcée comportant 10% <i>m Cr</i> à l'état ferritique de référence (a) (c) et à l'issue de la gamme de mise en forme (b) (d) sur les plages d'angle $[48^\circ, 60^\circ]$ (a) (b) et $[40 - 110]$ (c) (d). Les flèches noires indiquent les pics de ferrite non transformée qui ont disparu ou qui sont réduits.	221
Figure VI-13 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) de la nuance 10Cr ODS à l'état ferritique 10BRTH (a) et (c) et après mise en forme (10BRTHLa3TH3) (b) et (d), (a) et (c) vue globale $400 * 400 \mu m^2$, (b) et (d) vue détaillée $100 * 50 \mu m^2$. Les figures de pôles des nuances 10Cr ODS (e) et 12Cr ODS(f) sont respectivement obtenues à partir des figures (c) et (d).	223
Figure VII-1 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 9Cr ODS à l'état brut de filage.	235
Figure VII-2 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 9Cr ODS à l'état ferritique de référence.	236
Figure VII-3 : Données de SAXS des états de référence de la nuance 9Cr ODS, courbes de diffusion (a) et distributions des nano-précipités en volume (b).	236
Figure VII-4 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 10Cr ODS à l'état brut de filage.	238
Figure VII-5 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 10Cr ODS à l'état ferritique de référence.	238
Figure VII-6 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 10Cr ODS à l'état ferritique vieilli.	239
Figure VII-7 : Données de SAXS des états de référence de la nuance 10Cr ODS, courbes de diffusion (a) et distributions des nano-précipités en volume (b).	239

Figure VII-8 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 11Cr ODS à l'état brut de filage.	241
Figure VII-9 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 11Cr ODS à l'état ferritique de référence.	241
Figure VII-10 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 11Cr ODS à l'état de martensite revenue.	242
Figure VII-11 : Données de SAXS des états de référence de la nuance 11Cr ODS, courbes de diffusion (a) et distributions des nano-précipités en volume (b).	242
Figure VII-12 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 12Cr ODS à l'état brut de filage.....	244
Figure VII-13 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 12Cr ODS à l'état ferritique de référence.....	244
Figure VII-14 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 12Cr ODS à l'état ferritique vieilli.....	245
Figure VII-15 : Cartographies IPF ($\langle uvw \rangle \parallel ED$) $400 * 400 \mu m^2$ et $100 * 50 \mu m^2$ de la nuance 10Cr ODS à l'état ferritique et laminé (déformation logarithmique totale de 40%). Il s'agit de l'état laminé testé en fluage au Chapitre V.	245
Figure VII-16 : Données de SAXS des états de référence de la nuance 12Cr ODS, courbes de diffusion (a) et distributions des nano-précipités en volume (b).	246
Figure VII-17 : Exemple d'analyse de courbes de dilatométrie par la méthode des tangentes.....	247
Figure VII-18 : Cycles thermiques d'une chauffe lente et d'un refroidissement rapide (a) ou lent (b).	248
Figure VII-19 : Comparaison du suivi dilatométrique pour un prélèvement transverse et longitudinal lors d'un refroidissement rapide à $2^\circ C/s$ après une chauffe lente à $1^\circ C/s$ (a) et lors d'un refroidissement lent $0,08^\circ C/s$ après une chauffe lente $1^\circ C/s$ (b).....	248
Figure VII-20 : Cycles thermiques d'une chauffe rapide et d'un refroidissement rapide (a) ou lent (b).	249
Figure VII-21 : Comparaison du suivi dilatométrique pour un prélèvement transverse et longitudinal lors d'un refroidissement rapide à $2^\circ C/s$ après une chauffe rapide à $10^\circ C/s$ (a) et lors d'un refroidissement lent à $0,08^\circ C/s$ après une chauffe rapide à $10^\circ C/s$ (b).....	250
Figure VII-22 : Cycles thermiques combinant deux montées en température alternants un refroidissement lent puis rapide (a) et inversement (b).	252
Figure VII-23 : Suivi dilatométrique lors d'un cycle thermique combinant deux montées en température alternant un refroidissement lent puis rapide (a) et inversement (b). Le code couleur correspond à la procédure de chauffage de la Figure VII-22.	252
Figure VII-24 : Effets de la vitesse de chauffage sur les coefficients de dilatation thermique.	254
Figure VII-25 : Diagrammes TRC des nuances extrudées à chaud comportant 9% <i>m Cr</i> renforcée (9Cr ODS) et non renforcé (9Cr) obtenus par dilatométrie.	255

Figure VII-26 : Diagrammes TRC des nuances consolidées par CIC comportant 9% <i>m Cr</i> renforcée (9Cr ODS HIP) et non renforcé (9Cr HIP) obtenus par dilatométrie.....	256
Figure VII-27 : Diagrammes TRC des nuances extrudées à chaud comportant 10% <i>m Cr</i> renforcée (10Cr ODS) et non renforcé (10Cr) obtenus par dilatométrie.	256
Figure VII-28 : Diagrammes TRC des nuances extrudées à chaud comportant 10% <i>m Cr</i> renforcée (9Cr ODS) obtenus par dilatométrie et les erreurs représentant l'écart type de chacune des mesures.	257
Figure VII-29 : Diagrammes TRC des nuances extrudées à chaud comportant 11% <i>m Cr</i> renforcée (11Cr ODS) et non renforcé (11Cr) obtenus par dilatométrie.	257
Figure VII-30 : Diagrammes TRC des nuances extrudées à chaud comportant 12% <i>m Cr</i> renforcée (12Cr ODS) et non renforcée (12Cr) obtenus par dilatométrie.....	258
Figure VII-31 : Réponses dilatométriques des nuances 12% <i>m Cr</i> consolidée par CIC renforcé (12Cr ODS) et non renforcée (12Cr) après un chauffage à 1100°C à la vitesse de 1°C/s et un refroidissement de trempe à la vitesse de 10°C/s.	258
Figure VII-32 : Traitement thermique de référence à 1050°C pendant une heure suivi d'un refroidissement lent au four.	259
Figure VII-33 : Comparaison du cycle thermique vécu par les poudres lorsqu'elles sont consolidées par filage et par CIC.....	260
Figure VII-34 : Courbe de diffusion de l'échantillon 12BRTTS de la nuance 12Cr ODS traitée à 1050°C pendant 10h. L'échantillon est d'une épaisseur de 90 μm	261
Figure VII-35 : Observation au microscope électronique en transmission de la nuance 12Cr ODS vieillie thermiquement 10h à 1050°C (a) (b) et distribution en nombre (c) (d) par la méthode du diamètre circulaire équivalent pour chacune des deux images, respectivement (a) (b).	262
Figure VII-36 : Indicateur de la contrainte d'Orowan selon la vitesse de fluage secondaire et le temps à rupture des essais de fluage à 650°C et 210 MPa (a) (b), 180 MPa (c) (d) et 150 MPa (e) des états 10-11-12BRTH, 10-12BRTTS, 11BRMR et 12BRTHLaTH.	266
Tableau I-1 : Principales contraintes du cahier des charges d'un réacteur RNR-Na.	25
Tableau II-1 : Principaux plans diffractant des mailles cubique centrée et cubique à faces centrées.	82
Tableau II-2 : Composition chimique des nuances non renforcées (% <i>m</i>). Combustion à détection infra-rouge (CIR), spectrométrie d'émission plasma (ICP), fusion réductrice absorption infrarouge (FRIR), fusion réductrice - conductibilité thermique (FRCT) et spectrométrie d'émission optique (SEO).	94
Tableau II-3 : Composition chimique des nuances renforcées (% <i>m</i>). Combustion à détection infra-rouge (CIR), spectrométrie d'émission plasma (ICP), fusion réductrice absorption infrarouge (FRIR), fusion réductrice - conductibilité thermique (FRCT) et spectrométrie d'émission optique (SEO)..	95

Tableau III-1 : Températures et amplitudes dilatométriques pour les nuances renforcées et non renforcées comportant 10% <i>m Cr</i> et 12% <i>m Cr</i> obtenues par dilatométrie lors d'un chauffage à 1°C/s et d'un refroidissement à 10°C/s.	103
Tableau III-2 : Températures et enthalpies de changement de phases, des nuances renforcées et non renforcées comportant 10% <i>m Cr</i> et 12% <i>m Cr</i> , obtenues par DSC lors d'un chauffage à 10°C/min.	106
Tableau III-3 : Coefficients de dilatation thermique des nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS calculés au-delà de la fin de la transformation austénitique entre 1000°C et 1100°C avec un pas de 5°C.	110
Tableau III-4 : Quantification des fractions de phases (ferrite non transformée et austénite) à haute température dans le domaine austénitique pour les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS entre 1000°C et 1100°C lors d'un chauffage à 1°C/s.....	110
Tableau III-5 : Quantification des fractions de ferrite non transformée pour les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS à partir des enthalpies de changement de phases mesurées en DSC lors d'un chauffage à 10°C/min.	111
Tableau III-6 : Quantification de la ferrite non transformée pour les nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS à partir des cartographies EBSD des états trempés et des distributions d'IQ seuillées.	117
Tableau III-7 : Teneurs en chrome des zones identifiées à fort et faible chrome sur les profils de microsonde de Castaing (Figure III-29) pour les nuances 10Cr ODS et 12 Cr ODS à l'issue d'une trempe.	135
Tableau III-8 : Coefficients de dilatation thermique des nuances non renforcée 9,10,11 et 12Cr calculés au-delà de la fin de la transformation austénitique entre 1000°C et 1100°C avec un pas de 5°C..	138
Tableau IV-1 : Quantification de la ferrite non transformée des états de référence et vieillis à 1050°C pendant 10h des nuances 10Cr ODS et 12Cr ODS avec la dilatométrie, la calorimétrie et l'EBSD.	149
Tableau IV-2 : Températures et enthalpies de changement de phases des nuances renforcées 10Cr ODS et 12Cr ODS obtenues par DSC lors d'un chauffage à 10°C/min à l'état de référence (cycle1), après avoir atteint 1050°C (cycle2) et après avoir atteint 1350°C (cycle 3). Les caractéristiques du changement de phases, mesurées en DSC pour un chauffage à 10°C/min, des nuances non renforcées (10Cr et 12Cr) sont fournies.	154
Tableau IV-3 : Fraction de ferrite non transformée dans les nuances 9-10-11-12Cr ODS selon leur température d'extrusion estimée par les trois protocoles détaillés au Chapitre III.....	156
Tableau IV-4 : Fractions de ferrite non transformée des nuances 9Cr ODS et 12Cr ODS consolidées par extrusion et CIC estimées par dilatométrie et par EBSD. (* Les cartographies utilisées pour établir la quantification sont présentées sur la Figure IV-12.Elles sont de plus grande taille (400 * 400 μm^2) que celles habituellement utilisées 100 * 50 μm^2 pour des raisons de représentativité.).	161
Tableau IV-5 : Caractéristiques de la nano-précipitation des nuances 10 et 12 Cr ODS avant (réf.) et après le traitement thermiques de DSC (voir Figure IV-4). Rayon moyen et densité volumique. La	

fraction de ferrite non transformée mesurée par DSC pour chacun de ces états est rappelée (voir Tableau IV-2).....	162
Tableau IV-6 : Caractéristiques de la nano-précipitation des nuances 9, 10, 11 et 12 Cr ODS suivant leur consolidation et leur vieillissement thermique. Rayon moyen et densité volumique. Les fractions respectives de ferrite non transformée obtenues par dilatométrie sont précisées. (* la fraction de ferrite non transformée est obtenue par analyse EBSD, voir Figure IV-12.).....	163
Tableau V-1 : Caractéristiques de fluage à 650°C (voir §II.5.2.) des charges doublées des états 11BRTH et 12BRTHLaTH pour des chargements de 210 et 180. (* essai en cours ¹).	178
Tableau V-2 : Caractéristiques de fluage à 650°C (voir §II.5.2.) des états 10-11-12BRTH pour des chargements de 210, 180 et 150 MPa. (* vitesse de fluage en toute fin d'essai après un saut d'extensomètre).....	180
Tableau V-3 : Caractéristiques de fluage à 650°C (voir §II.5.2.) des états 10BRTTS et 12BRTTS pour des chargements de 210 et 180 MPa. Le rappel des états ferritiques de référence 10BRTH et 12BRTH est fourni.	183
Tableau V-4 : Caractéristiques de fluage à 650°C (voir §II.5.2.) de l'état martensitique revenu 11BRMR pour des chargements de 210 et 180 MPa. Le rappel de l'état ferritique de référence 11BRTH.	184
Tableau V-5 : Caractéristiques de fluage à 650°C (voir §II.5.2.) de l'état laminée 12BRTHLaTH pour des chargements de 210 et 180 MPa. Le rappel de l'états ferritique de référence 12BRTH est fourni.	185
Tableau V-6 : Surface et taille de grains des états flués obtenue par la méthode des intercepts dans le sens longitudinal (direction de filage) et transverse.	187
Tableau V-7 : Caractéristiques de la nano-précipitation des états flués. Rayon moyen et densité volumique.	189
Tableau VI-1 : Déformation et dureté des nuances comportant 10% <i>m</i> et 12% <i>m</i> Cr lors de la recherche du seuil d'écrouissage critique du laminage à froid. Etat initial ferritique après le traitement thermique de référence, état brut de laminage et état brut de laminage après le traitement thermique de référence.....	208
Tableau VI-2 : Surface et taille de grains de l'état de référence ferritique xBRTH et après l'opération de laminage et traitement thermique à l'état ferritique pour les nuances 9-10-11-12 Cr ODS, obtenue par la méthode des intercepts dans le sens longitudinal (direction de filage) et transverse.	217
Tableau VI-3 : Températures et enthalpies de changement de phases des nuances renforcées 9Cr ODS et 10Cr ODS obtenues par DSC lors d'un chauffage à 10°C/min de l'état de référence à l'issue du laminage ($\varepsilon_{ln} = 100\%$) et à l'issue du laminage ($\varepsilon_{ln} = 100\%$) et du traitement thermique à 1050°C réalisé au sein de la DSC.	222
Tableau VI-4 : Caractéristiques de la nano-précipitation de l'état de référence ferritique 10BRTH et après l'opération de laminage à l'état ferritique 10BRTHLa3TH3. Rayon moyen et densité.	224

Tableau VII-1 : Propriétés du changement de phases mesurées par DSC, microstructurales obtenues sur les cartographies $100 * 50 \mu m^2$ et nano-précipitation des différents états de la nuance 9Cr ODS.	237
Tableau VII-2 : Propriétés du changement de phases mesurées par DSC, microstructurales obtenues sur les cartographies $100 * 50 \mu m^2$ et nano-précipitation des différents états de la nuance 10Cr ODS.	240
Tableau VII-3 : Propriétés du changement de phases mesurées par DSC, microstructurales obtenues sur les cartographies $100 * 50 \mu m^2$ et nano-précipitation des différents états de la nuance 11Cr ODS.	243
Tableau VII-4 : Propriétés du changement de phases mesurées par DSC, microstructurales obtenues sur les cartographies $100 * 50 \mu m^2$ et nano-précipitation des différents états de la nuance 12Cr ODS.	246
Tableau VII-5 : Températures de transformation dans le cas d'un refroidissement rapide à $2^\circ C/s$ ou lent à $0,08^\circ C/s$ après une chauffe lente à $1^\circ C/s$	249
Tableau VII-6 : Températures de transformation dans le cas d'un refroidissement rapide à $2^\circ C/s$ ou lent à $0,08^\circ C/s$ après une chauffe rapide à $10^\circ C/s$	250
Tableau VII-7 : Comparaison des températures de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ lors d'un chauffage lent ou rapide pour un sens de prélèvement longitudinal.	251
Tableau VII-8 : Températures caractéristiques de l'austénisation à l'issue d'un refroidissement lent ou d'un refroidissement rapide de trempe.	253
Tableau VII-9 : Rayon moyen des nanoparticules selon la méthode d'observation de SAXS ou de MET.	262
Tableau VII-10 : Caractéristiques de la nano-précipitation des états flués. Rayon moyen, densité volumique et indicateur de la contrainte d'Orowan.	265
Tableau VII-11 : Correspondance des références des matériaux et des codes d'identification du SRMA.	267

Titre : Propriétés métallurgiques et mécaniques de nouvelles nuances d'aciers nano-renforcés à changement de phases comportant de la ferrite non transformée

Mots clés : Acier ODS, Ferrite Non Transformée, Fluage, Changement de Phases, Microstructure, Métallurgie des poudres.

Résumé : Pour fournir des matériaux de cœur plus tolérants à l'irradiation pour les futurs réacteurs de la génération IV, les aciers renforcés par une dispersion d'oxydes (ODS) sont étudiés. Les aciers ODS martensitiques, étudiés ici, possèdent la particularité de conserver à haute température une phase ferritique, au-delà du changement de phases. Cette phase ferritique non prévue par les calculs d'équilibres thermodynamiques est qualifiée de Ferrite Non Transformée. Elle est réputée, selon la bibliographie, améliorer les propriétés en fluage pour les rapprocher de celle des nuances purement ferritiques. Les aciers martensitiques étant plus aisés à mettre en forme, grâce au changement de phases, ces nouveaux matériaux pourraient allier les bénéfices des aciers ODS martensitiques et ferritiques. Cette étude révèle, par DRX in situ, de la ferrite non transformée à 1050°C dans différentes

nuances martensitiques à teneur en chrome variable de 9%_m à 12%_m. Ces nuances sont caractérisées par différentes méthodes (dilatométrie, DSC, EBSD, nanoindentation) qui permettent de déterminer leurs fractions de ferrite non transformée. La stabilité de cette phase est étudiée en fonction de la voie d'élaboration mais aussi sous différentes sollicitations thermiques et mécaniques. Les nuances ainsi caractérisées sont éprouvées en fluage thermique, dans des conditions proches du service en réacteurs, et comparées aux nuances similaires de référence. Enfin, leurs aptitudes à la mise en forme à froid sont évaluées par une déformation par laminage plan. L'ensemble des résultats sont discutés en considérant la distribution de la nano-précipitation caractérisée par DXPA, la microstructure et la composition chimique à différentes échelles.

Title : Metallurgical and mechanical properties of new ODS steel grades with phase transformation and containing untransformed ferrite

Keywords : ODS steel, Untransformed Ferrite, Creep, Phase Transformation, Microstructure, Powder metallurgy.

Abstract : Oxide dispersion strengthened (ODS) steels are considered as advanced core materials for future generation IV reactors. The martensitic ODS steels considered in this study exhibit a specific ferritic phase preserved at high temperature far beyond the phase transformation. This ferritic phase, not predicted, by thermodynamic equilibrium calculations is named Untransformed Ferrite. This untransformed ferrite is expected, according to bibliography, to improve mechanical properties, especially under creep load, conferring to those martensitic grades properties close to the purely ferritic ones. Martensitic grades are renowned, thanks to the phase transformation, to be easier to cold forming. Therefore, these new materials could combine the benefits of martensitic and ferritic ODS steels grades.

This study highlights, by in situ XRD, the

Untransformed Ferrite at 1050°C in martensitic grades with variable chromium contents from 9 wt% to 12 wt%. Those grades are characterized by several experimental methods (dilatometry, DSC, EBSD, nanoindentation) in order to determine the fraction of untransformed ferrite. The untransformed ferrite stability is then studied regarding the manufacturing route and the applied heat and mechanical treatment. These particular ODS grades are also studied under thermal creep, close to operational conditions in reactors, and compared to similar reference grades. Finally, a sheet rolling sequence demonstration prospects their ability to cold deformation and recovery. All this study results are discussed considering both the nano-sized particles distribution (measured by SAXS), the microstructure and the chemical composition at different scales.