

# THESE

Présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR de  
l'université de Lille, Faculté des sciences et technologies

Ecole doctorale : Science de la Matière, du Rayonnement, et de  
l'Environnement

Spécialité : Science des matériaux

Par Amal ISSAOUI

Comportement sous irradiation des aciers  
ODS (Oxide Dispersion Strengthened) pour le  
gainage combustible des réacteurs de 4ème  
génération

---

*Soutenue publiquement le 03 Juillet 2020 devant le jury composé de :*

Mr. Michel PEREZ	MATEIS INSA-Lyon	Président du jury
Mr. Moukrane DEHMAS	ENSIACET-CIRIMAT	Rapporteur
Mr. Frédéric MOMPIOU	CEMES-Toulouse	Examineur
Mme. Aurélie GENTILS	CSNSM, CNRS/IN2P3	Examineur
Mr. Joel MALAPLATE	SRMA-CEA Saclay	Encadrant
Mr. Alexandre LEGRIS	UMET, CNRS	Directeur
Mr. Joel RIBIS	SRMA-CEA Saclay	Encadrant

«Tout obstacle renforce la détermination.  
Celui qui s'est fixé un but n'en change pas. »

**Léonard DE VINCI**

«La raison la plus motivante de travailler se trouve dans le plaisir  
que l'on y trouve, dans le plaisir du résultat atteint, et dans la  
connaissance et la valeur de ce résultat pour la communauté. »

**Albert EINSTEIN**

# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Service de Recherches Métallurgiques Appliquées (SRMA) du Département des Matériaux pour le Nucléaire (DMN) au sein du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives de Saclay. Je tiens donc à remercier monsieur Philippe Chapelot et madame Laurence Portier pour leur accueil respectif au DMN et au SRMA. Je remercie également monsieur Jean Henry pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux (LA2M).

Je tiens à remercier messieurs Michel Perez (professeur à l'INSA-Lyon) et Moukrane Dehmas (professeur à l'ENSIACET-Toulouse) d'avoir accepté la charge d'être les rapporteurs de ce manuscrit. J'adresse également mes remerciements à monsieur Frédéric Mompiau (chargé de recherche au CEMES) et madame Aurélie Gentils (chargée de recherche au CSNSM- Université de Paris-Saclay) d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Ce travail de thèse a également fait partie d'une collaboration avec le laboratoire UMET de l'université de Lille 1. Je tiens ici à exprimer ma gratitude à Alexandre Legris, mon directeur de thèse. Son implication sans faille et sa disponibilité tout au long de ma thèse m'a permis de réaliser cette étude dans les meilleures conditions. Toutes les discussions scientifiques m'ont permis de faire aboutir cette étude de la meilleure façon qui soit, qu'il trouve ici mes sincères remerciements.

Je remercie également Joel Ribis et Joel Malaplate, mes encadrants CEA. Leurs conseils avisés et leurs aides ont été précieux durant cette étude. Je suis reconnaissante de la confiance qu'ils m'ont accordée. J'ai beaucoup apprécié leurs méthodes de travail. Ils ont su m'orienter vers des sujets ambitieux. Je suis reconnaissante envers Joel Ribis, qui m'a apportée ses compétences en microscopie électronique en transmission. Je tiens aussi à remercier tous les doctorants, techniciens et chercheurs du SRMA pour leur aide et leur bonne humeur. Je pense particulièrement à Benoît Arnal pour la formation sur le FIB et les préparations des échantillons, Alexandra Renault-Laborne et Sylvie Doriot en charge des MET, Thierry Vandenberghe pour l'aide sur la préparation des lames minces, Stéphane Urvoy et Thomas Guilbert pour l'aide sur l'utilisation des fours, les appareils de PTE et de DSC. Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Elodie Rouesne et Françoise Barcelo pour les analyses EBSD. Je remercie également France Dalle pour les analyses SAT et la formation sur IVAS et Isabelle Mouton pour son aide, ses conseils de grande qualité ainsi que son avis éclairé sur mes

expériences de SAT. Cette étude a aussi nécessité des calculs via le logiciel Thermo-Calc, qui ont été réalisés par Caroline Toffolon, qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance. Je remercie aussi Yann Decarlan et Olivier Tissot pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues. Je suis également très reconnaissant envers Céline Hin qui a accepté de relire mes travaux. Je souhaite remercier également l'équipe de JANNuS (SRMP) et particulièrement Frédéric Leprêtre et Eric Bordas pour les irradiations aux ions. Du côté LC2M (Laboratoire d'Etude du Comportement Mécanique des matériaux), je tiens à remercier Jean Luc Flament et Elodie Pons pour tous les essais mécaniques et la formation sur la machine de traction. J'ai notamment apprécié leur disponibilité et leur aide sur le dépouillement des résultats.

Pour finir, je remercie du fond du cœur mes proches, ma famille et mes amis qui m'ont toujours soutenu et m'ont apporté beaucoup de bonheur durant toutes ces années. Je dédie ce manuscrit à mes parents, en signe de ma profonde gratitude envers eux ; sans eux, rien n'aurait pu aboutir.

**Résumé :** Les conditions extrêmes de fonctionnement envisagées pour le gainage combustible des réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération (température élevée : 400°C-700°C, et forte dose d'irradiation : jusqu'à 150 déplacements par atome (dpa)) nécessitent de développer de nouveaux matériaux. Les aciers ferritiques/martensitiques renforcés par une dispersion d'oxydes nanométriques (ODS : Oxide Dispersion Strengthened) constituent aujourd'hui l'une des options pour les matériaux de gainage fissile dédié aux forts taux de combustion d'un RNR- Na. En effet, ces aciers présentent une bonne résistance au gonflement pour de fortes doses, allant jusqu'à 150 dpa, et une bonne tenue à la déformation en fluage à haute température grâce aux renforts d'oxydes nanométriques. Cependant, l'irradiation neutronique induit des modifications microchimiques dans la structure de ces matériaux telles que la démixtion de phases  $\alpha\text{-}\alpha'$  et la déplétion en Cr aux joints de grains. Ces modifications microstructurales peuvent impacter considérablement les propriétés mécaniques de ces aciers et pourraient dégrader notamment la résistance à la déformation en fluage et la résistance au gonflement. Ces phénomènes ont été relativement peu étudiés dans les aciers ODS, en particulier la précipitation de la phase  $\alpha'$  et son impact sur le durcissement des matériaux. Ainsi, l'objectif des travaux de thèse est d'étudier le phénomène de démixtion des phases  $\alpha\text{-}\alpha'$  ainsi que le comportement des joints de grains sous vieillissement thermique, sous irradiation ionique et également sous irradiation aux neutrons. Hors irradiation, les résultats obtenus montrent que la phase  $\alpha'$  se forme par un mécanisme non classique dans les aciers ODS après vieillissement thermique. Il a été constaté que les nano-renforts d'oxydes servent de site de germination hétérogène pour la phase  $\alpha'$ , accélérant ainsi la cinétique de croissance de cette dernière. Si dans un premier temps ces phases durcissent significativement le matériau, leur effet durcissant diminue au fur et à mesure de leur croissance. En plus de la formation de ces phases riches en Cr, une ségrégation de Cr aux joints de grains a été mise en évidence. Il a été montré que l'enrichissement en Cr était fortement dépendant de la désorientation du joint et pouvait, dans le cas des joints fortement désorientés, engendrer une décomposition spinodale localisée au joint de grains. Sous irradiation aux ions, il a été montré que les flux de défauts engendraient une ségrégation induite de Cr appauvrissant les joints de grains. Dans le cas de l'alliage Fe-18Cr ODS, la phase  $\alpha'$  est apparu sous irradiation sous forme de précipités isolés alors que dans le cas de l'alliage ODS Fe-14Cr, il a été constaté un mécanisme de décomposition spinodale induite sous irradiation. Les mécanismes mis en évidence en recuit thermique et sous

irradiation aux ions ont permis de comprendre les microstructures observées après irradiation aux neutrons.

**Mots clés :** Aciers ODS, démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$ , joints de grains, vieillissement thermique, irradiations aux ions, irradiations aux neutrons, durcissement.

**Abstract:** The extreme operating conditions envisaged for the fuel cladding of generation IV reactors (high temperature: 400°C-700°C, and high dose of irradiation: up to 150 dpa) require the development of new materials. Ferritic/martensitic steels reinforced by a dispersion of nanometric oxides (ODS: Oxide Dispersion Strengthened) are now one of the options for fissile cladding materials dedicated to the high combustion rates of a SFR. In fact, these steels exhibit a good resistance to swelling for high doses, up to 150 dpa, and a good resistance to creep deformation at high temperature thanks to the presence of nanometric oxides. However, neutron irradiation induces microchemical changes in the structure of these materials such as the separation of  $\alpha$ - $\alpha'$  phases and Cr depletion at the grain boundaries. These microstructural modifications can considerably affect the mechanical properties of these steels and could notably degrade the resistance to creep deformation and the resistance to swelling. These phenomena have been relatively little studied in ODS steels, in particular the precipitation of the  $\alpha'$  phase and its impact on the hardening of materials. Thus, the objective of the thesis work is to study the phenomenon of separation of the  $\alpha$ - $\alpha'$  phases as well as the behavior of grain boundaries under thermal aging, under ion irradiation and also under neutron irradiation. Excluding irradiation, the results obtained show that the precipitate  $\alpha'$  is formed by a non classical mechanism in ODS steels after thermal aging. It has been found that the oxide nano-reinforcements serve as a heterogeneous germination site for  $\alpha'$  phases, thus accelerating the latter's growth kinetics. If these phases initially harden the material significantly, their hardening effect is dependent on their kinetics of precipitation. In addition to the formation of these Cr-rich phases, Cr segregation at the grain boundaries has been demonstrated. It has been shown that enrichment in Cr is strongly dependent on the disorientation of the grain boundary and could, in the case of highly disoriented joints, cause a spinodal decomposition localized at the grain boundary. Under ion irradiation, it has been shown that the defects generate an induced Cr segregation depleting the grain boundaries, in particular in the case of an ODS Fe-14Cr alloy.  $\alpha'$ -isolated droplets are

observed in the case of Fe-18Cr ODS while a mechanism of spinodal decomposition induced under irradiation has been observed in the case of Fe-14Cr ODS. The mechanisms highlighted in thermal ageing and under ion irradiation made it possible to understand the microstructures observed after neutron irradiation.

**Keynotes:** ODS steels,  $\alpha$ - $\alpha'$  phase separation, grain boundaries, thermal ageing, ion irradiation, neutron irradiation, hardening.

## Sommaire

Introduction générale de la thèse.....	10
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	15
I. Contexte nucléaire.....	16
1. Généralités sur le réacteur RNR-Na.....	16
2. Matériaux de gainage du combustible.....	17
II. Généralités sur les matériaux ODS.....	20
1. Procédé d'élaboration.....	20
1.1. La mécano-synthèse.....	21
1.2. Consolidation à chaud.....	21
2. Microstructure des aciers ODS.....	23
3. Nature des oxydes nanométriques participant au renfort des aciers ODS.....	25
4. Effets des éléments chimiques.....	29
4.1. Le chrome.....	30
4.2. Le titane.....	30
4.3. L'oxygène.....	31
4.4. L'aluminium.....	32
4.5. Autres éléments d'addition.....	32
5. Mécanisme de plasticité.....	33
III. Evolutions sous irradiations.....	40
1. Formation d'amas de défauts ponctuels et de boucles de dislocation.....	42
2. Evolution des particules d'oxydes sous irradiation.....	44
3. Ségrégation aux joints de grains.....	45
4. Démixtion $\alpha$ - $\alpha'$ .....	50
IV. Synthèse de l'étude bibliographique.....	55
Chapitre 2 : Objectifs, Démarche de la thèse et moyens mis en œuvre.....	65
I. Objectifs et démarche de la thèse.....	66
II. Matériaux étudiés.....	67
III. Moyens mis en œuvre.....	69
1. Technique d'irradiation.....	69
2. Techniques de caractérisations microstructurales.....	70

2.1. Mesure de pouvoir thermoélectrique (PTE) .....	70
2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	72
2.3. Microscopie électronique en transmission (MET) .....	72
2.4. Sonde atomique tomographique (SAT).....	74
2.5. La microscopie électronique à balayage couplée à l'EBSD .....	78
3. Techniques de caractérisations mécaniques .....	79
3.1. La dureté .....	79
3.2. Les essais de traction.....	80
Chapitre 3 : Démixtion des phases $\alpha$ - $\alpha'$ .....	83
I. Analyse chimique de l'état de réception.....	84
II. Etude de la démixtion $\alpha$ - $\alpha'$ sous vieillissement thermique.....	86
1. Mise en évidence de la démixtion des phases $\alpha$ - $\alpha'$ .....	86
2. Caractérisation fine de la démixtion $\alpha$ - $\alpha'$ .....	87
2.1. Premiers signes d'apparition de la phase $\alpha'$ .....	87
2.2. Influence de la durée du vieillissement thermique sur la démixtion $\alpha$ - $\alpha'$ .....	90
2.3. Influence de la température du vieillissement thermique sur la démixtion $\alpha$ - $\alpha'$ ....	97
2.4. Effet de la teneur en Cr.....	103
2.5. Effet des nano-oxydes .....	106
III. Discussion.....	111
IV. Conclusion du chapitre.....	123
Chapitre 4 : Comportement des joints de grains sous vieillissement thermique.....	125
I. Caractérisations des joints de grains à l'état de réception .....	126
1. Nature et désorientations des joints de grains .....	129
2. Analyse chimique des joints de grains .....	134
II. Comportement sous vieillissement thermique des joints de grains .....	134
1. Influence de la désorientation du joint de grains sur la ségrégation du Cr .....	135
2. Analyse quantitative de la ségrégation continue de Cr dans les joints de grains généraux	142
III. Discussion.....	146
IV. Conclusion du chapitre.....	149
Chapitre 5 : Comportement sous irradiations .....	153
I. Irradiations aux ions .....	154

1.	Etude de la démixtion $\alpha$ - $\alpha'$ dans la matrice .....	154
1.1.	Conditions d'irradiations .....	154
1.2.	Résultats expérimentaux.....	155
2.	Etude du comportement des joints de grains.....	158
II.	Discussion des résultats.....	160
III.	Irradiations aux neutrons.....	168
IV.	Conclusion du chapitre.....	170
Chapitre 6 : Comportement mécanique.....		173
I.	Micro-dureté des nuances vieilles .....	174
1.	Effet de la durée du vieillissement thermique.....	174
2.	Effet de la température du vieillissement thermique .....	178
3.	Effet de la présence des nano-renforts .....	181
II.	Comportement en traction des nuances d'étude.....	183
1.	Influence de la durée du vieillissement thermique .....	185
2.	Influence de la température du vieillissement thermique .....	189
3.	Influence de la présence des nano-renforts .....	193
III.	Synthèse des données mécaniques et discussion.....	196
Conclusions générales de la thèse et perspectives.....		205

## INTRODUCTION GENERALE DE LA THESE

Dans le but de lutter contre le réchauffement climatique, l'énergie nucléaire représente l'une des solutions permettant de limiter les rejets de gaz à effets de serre. En effet, le nucléaire constitue la source d'énergie qui émet le moins de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) [1]. Cependant, de nombreuses études envisagent un épuisement des ressources d'uranium exploitables avec les générations actuelles de réacteurs (GEN2&3). Dans ce contexte, le forum international de génération IV (GIF : Generation IV International Forum) regroupant treize pays (parmi lesquels la France) a été créé en 2000 à l'initiative des Etats Unis. Sa mission principale a consisté à sélectionner six concepts de réacteurs de puissance. Il s'agit :

- des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium RNR-Na (Sodium Fast Reactors : SFR),
- des réacteurs à hautes ou très hautes températures (High Temperature Reactors : HTR et Very High Temperature Reactors : VHTR, respectivement),
- des réacteurs à neutrons rapides refroidis au plomb (Lead Fast Reactors : LFR),
- des réacteurs à neutrons rapides refroidis au gaz (Gas Fast Reactors : GFR),
- des réacteurs à sels fondus (Molten Salt Reactors : MSR) [1-2].

Ces réacteurs sont considérés comme une réponse prometteuse non seulement en termes d'économie de ressources en uranium mais aussi en regard de la réduction des déchets radioactifs et de l'amélioration de la sûreté [2].

La France et le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) avaient décidé de se focaliser sur la technologie de neutrons rapides refroidis au sodium (**RNR-Na**) avec un projet de réacteur démonstrateur appelé **ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration)**. Le réacteur RNR-Na, comme les autres concepts de réacteurs à neutrons rapides, permettrait de recycler les actinides, mais aussi de régénérer du plutonium, ce qui autoriserait une durée de fonctionnement plus longue sans intervention [3]. Les conditions extrêmes de fonctionnement envisagées pour le gainage combustible (température élevée [400°C-650°C] et forte dose d'irradiation [jusqu'à 150 déplacements par atome (dpa)] (figure 1)) ont nécessité des développements de matériaux [4].

En 2019, le gouvernement a décidé de ne pas construire le réacteur ASTRID, en considérant que la recherche sur les réacteurs de génération IV n'était plus une priorité compte tenu des ressources encore abondante d'uranium, et du coût élevé de la construction de ce dernier. Le CEA maintient cependant ses compétences sur cette technologie et consacre encore une partie de ses activités de recherche au développement de ses réacteurs.

Les aciers ferritiques/martensitiques renforcés par une dispersion d'oxydes nanométriques (**ODS : Oxide Dispersion Strengthened**) constituent aujourd'hui l'une des options matériau pour un gainage fissile dédié aux forts taux de combustion d'un RNR-Na. En effet, ces aciers présentent une bonne résistance au gonflement pour de fortes doses, allant jusqu'à 150 dpa, et une bonne tenue à la déformation en fluage à haute température grâce aux renforts d'oxydes nanométriques [1].

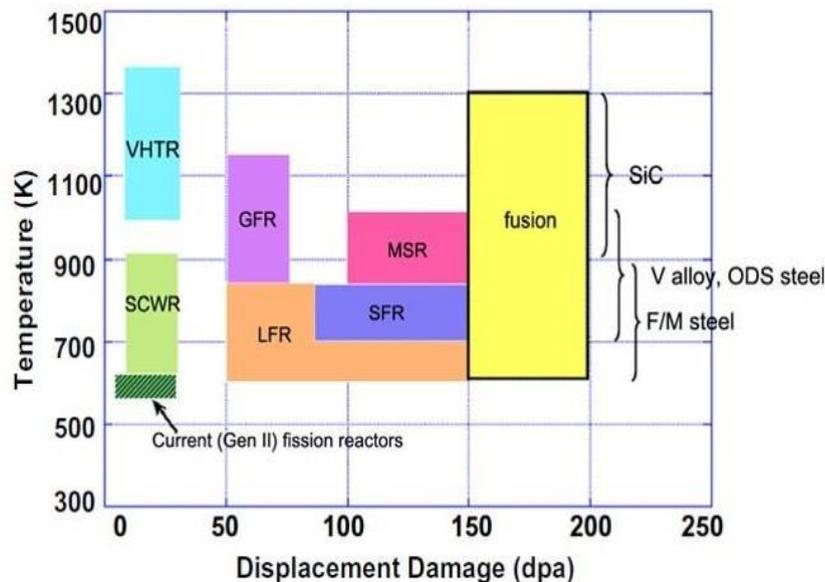


Figure 1 : Températures de fonctionnement (en Kelvin) et niveaux d'irradiation (en déplacements par atome) des réacteurs nucléaires de fission actuels (Gen II) et futurs (Gen IV) [4].

Cependant, l'irradiation induit des modifications au sein de ces matériaux : précipitation de nouvelles phases et modification des nano-renforts, formation de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels), formation d'amas de défauts (boucles de dislocation, cavités), démixtion de phases  $\alpha-\alpha'$ , ségrégation aux joints de grains.... Ces modifications microstructurales peuvent impacter considérablement les propriétés mécaniques de ces aciers et pourraient dégrader notamment la résistance à la déformation en fluage et la résistance au gonflement. Ces phénomènes ont été

relativement peu étudiés, en particulier l'effet de ces modifications microstructurales : démixtion de phases  $\alpha$ - $\alpha'$  et déplétion/ségrégation de Cr aux joints de grains, sur les mécanismes de plasticité.

Ce projet de thèse a pour vocation de fournir des éléments de réponse sur le comportement des aciers ODS irradiés. L'analyse de la formation de la phase  $\alpha'$  dans la matrice et aux joints de grains et de son effet sur le comportement mécanique constitue l'axe majeur de la thèse.

Ce manuscrit est décomposé en six chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons une revue générale sur le contexte nucléaire ainsi que des généralités sur les aciers ODS : un point sur les procédés de fabrication de ces matériaux ainsi que sur les microstructures observées selon le mode de consolidation y est fait ; des généralités concernant les mécanismes de plasticité sont également données. Enfin, une dernière partie décrit le comportement sous irradiation de ces aciers en s'appuyant sur diverses données recueillies dans la littérature. Dans le deuxième chapitre sont présentés la démarche et les objectifs de la thèse, les différentes nuances étudiées plus spécialement durant cette thèse ainsi que les différents techniques de caractérisation qui ont été utilisées : qu'elles soient microstructurales ou mécaniques. Le troisième chapitre présente l'étude de la formation et de la cinétique de précipitation de la phase  $\alpha'$  après vieillissement thermique dans les aciers ODS et non ODS, à différentes teneurs en Cr. Le quatrième chapitre porte sur le comportement des joints de grains sous vieillissement thermique. Le cinquième chapitre décrit la formation et la cinétique de précipitation de la phase  $\alpha'$  dans la matrice et également aux joints de grains sous irradiation aux ions et aux neutrons. Enfin le chapitre 6 traite de l'influence du phénomène de démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$  sur le comportement mécanique des alliages ODS après vieillissement thermique.

## Références

- [1] Y. De Carlan, J. Henry, H. Burlet et A. Grosman, Les matériaux métalliques, une des clés de la 4ème génération, Clefs CEA : Systèmes nucléaires du futur - Génération IV, vol. 55, pp. 11-16, 2007.
- [2] Tim Abram, Sue Ion, Generation IV nuclear power: a review of the state of the science, Energy Policy, vol. 36, pp. 4323-4330.
- [3] Monographie de la Direction à l'Energie Nucléaire, CEA Saclay et les Editions du moniteur, Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium, 2014.
- [4] M.L. Lescoat, Etude du comportement des nano-renforts des matériaux ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sous irradiation : Approche analytique par des irradiations aux ions, thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2012.



## **CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

*Cette étude bibliographique est structurée en trois parties. Dans un premier temps, nous présenterons quelques généralités sur le réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium (RNR-Na). Nous présenterons ensuite des généralités sur un matériau envisagé pour le gainage combustible : les aciers ODS (Oxyde Dispersion Strengthened). Puis, nous nous intéresserons plus particulièrement au comportement sous irradiation de ces aciers en nous appuyant sur diverses données recueillies dans la littérature.*

# I. CONTEXTE NUCLEAIRE

## 1. Généralités sur le réacteur RNR-Na

Le réacteur RNR-Na (figure 1a) est un réacteur à spectre de neutrons rapides sans modérateur, le sodium liquide servant de caloporteur (i.e. la chaleur produite dans le cœur est extraite par le sodium). Ces neutrons peuvent engendrer la fission de l'isotope minoritaire  $^{235}\text{U}$  de l'uranium, comme les neutrons thermiques dans les réacteurs à Eau Pressurisée actuellement en service en France, et aussi convertir l'uranium  $^{238}\text{U}$  (fertile) en plutonium  $^{239}\text{Pu}$ , qui lui est fissile. Ainsi l'uranium naturel, mais aussi l'uranium appauvri, qui est à la fois un sous-produit de l'enrichissement et un déchet des centrales nucléaires à neutrons thermiques, sont utilisables comme combustible pour les réacteurs à neutrons rapides. Ceci permet d'avoir une réduction importante de la consommation d'uranium naturel et de la production des déchets radioactifs en réduisant les stocks d'uranium appauvri [1].

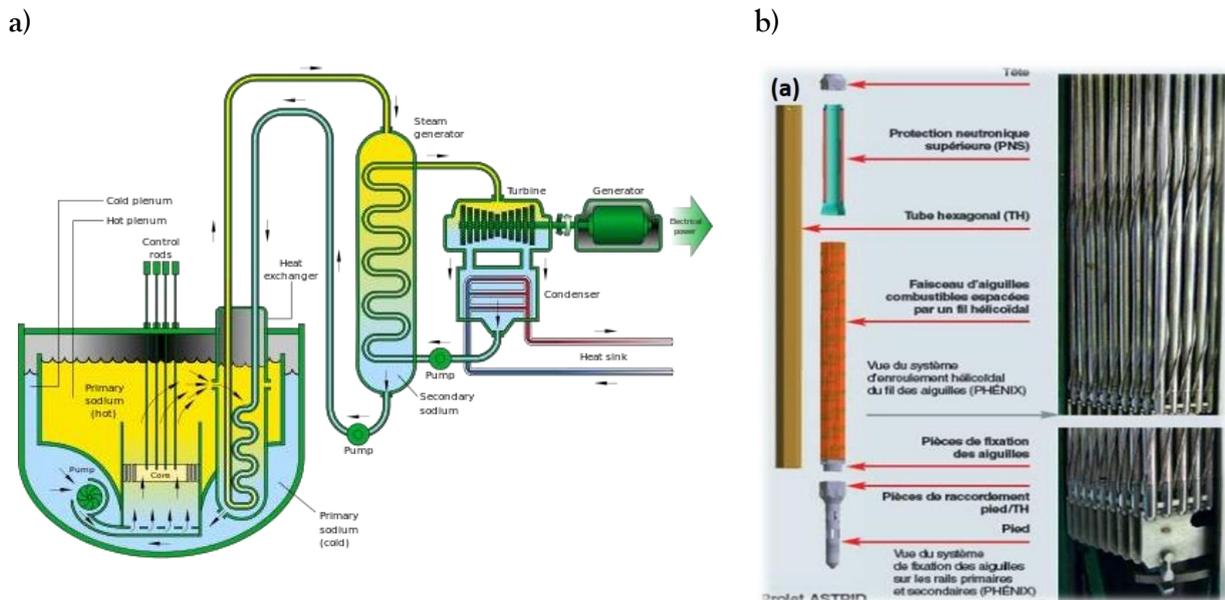


Figure 2 : a) Concept de réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium de Génération IV (RNR-Na) [2], (b) Représentation schématique de l'assemblage combustible d'un RNR-Na [3].

L'assemblage combustible constitue la cellule élémentaire du cœur du réacteur RNR-Na. Il est composé essentiellement d'un ensemble d'aiguilles formées d'un empilement de pastilles d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium [4] (figure 1b) dans une gaine. Un jeu d'environ 300

$\mu\text{m}$  entre les pastilles et la gaine est nécessaire pour accommoder l'évolution géométrique du combustible sous irradiation [3].

La gaine du combustible doit supporter une forte irradiation (jusqu'à 150 dpa, voire plus) et une haute température (400°C-700°C). Ainsi des matériaux à même de résister à de telles conditions doivent donc être élaborés.

## **2. Matériaux de gainage du combustible**

La gaine constitue la première barrière de confinement du combustible. Elle permet l'échange de chaleur entre le combustible et le fluide caloporteur (sodium liquide dans les RNR-Na).

Au vu des conditions de service envisagées (une forte irradiation, jusqu'à 150 dpa, une haute température (400°C-700°C) avec une sollicitation mécanique en fin de vie, due aux gaz de fission, de l'ordre de 100 MPa [5]), les matériaux de gainage du combustible doivent répondre à diverses exigences qui sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1: Cahier des charges partiel des matériaux de gainage du combustible [4, 5, 6]

Domaine	Fonction
Résistance sous irradiation (jusqu'à 150 dpa ou plus)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Assurer une bonne tenue au fluage thermique et sous irradiation</li> <li>• Assurer une bonne stabilité dimensionnelle : éviter le gonflement sous irradiation</li> <li>• Avoir de bonnes propriétés mécaniques à haute température : bonnes propriétés de ténacité et de résilience avant et après irradiation, meilleur compromis entre la résistance mécanique et la ductilité</li> </ul>
Environnement	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bonne conductivité thermique afin d'assurer le transfert de chaleur entre le combustible et le caloporteur</li> <li>• Bonne compatibilité physico-chimique pour présenter une bonne résistance à la corrosion interne par le combustible, et externe par le caloporteur</li> <li>• Bonne soudabilité</li> </ul>

Parmi les matériaux pouvant répondre au cahier des charges vis-à-vis de ces exigences (tableau1) sous conditions sévères pour le gainage des futurs RNR-Na, les aciers ferritiques/martensitiques renforcés par dispersion d'oxydes nanométriques (ODS, pour Oxide Dispersion Strengthened) apparaissent comme des candidats prometteurs. Ces nuances nano-renforcées, de structure cubique centrée (CC), seraient en effet plus à même de répondre à ce type de sollicitation, notamment, grâce à leur excellente tenue au gonflement jusqu'à de fortes doses d'irradiation (figure 2). Au contraire, les aciers austénitiques (15/15Ti et 316Ti), déjà testés en RNR-Na, même s'ils présentent de bonnes caractéristiques mécaniques, seraient soumis à un gonflement non négligeable dans les conditions d'irradiation visées [5].

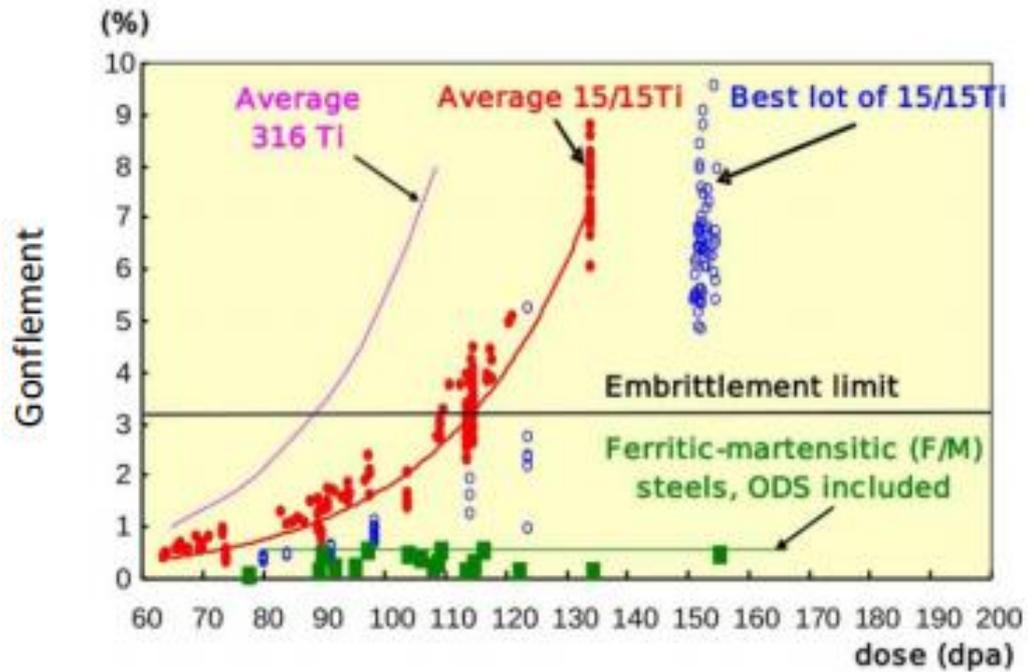


Figure 3 : Gonflement sous irradiation de différentes nuances austénitiques et ferritiques/martensitiques [5].

Les matériaux ODS présentent non seulement un gonflement négligeable sous irradiation mais aussi une bonne résistance au fluage thermique grâce à la présence de nano- précipités dans la matrice comme l'illustre la figure 3, présentant la réponse au fluage d'un matériau renforcé et d'un matériau non renforcé [7].

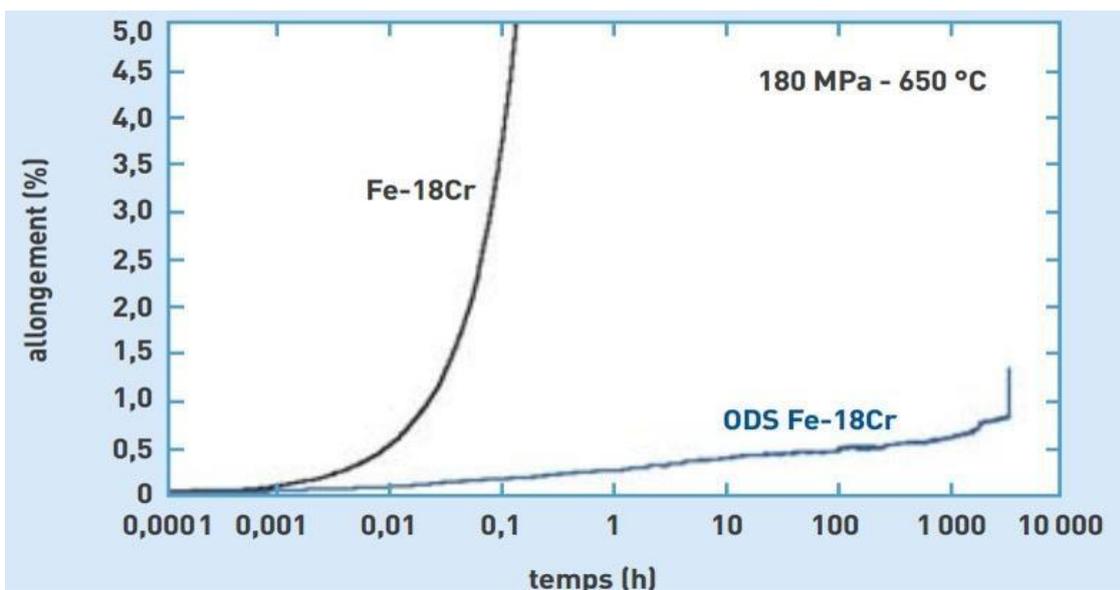


Figure 4 : Comparaison des courbes de fluage thermique (contrainte imposée de 180 MPa à 650°C) d'un alliage Fe- 18% Cr non renforcé et d'un alliage Fe- 18% Cr ODS [7].

# I. GENERALITES SUR LES MATERIAUX ODS

## 1. Procédé d'élaboration

Les aciers ODS sont des matériaux à matrice métallique renforcés par une dispersion nanométrique obtenue à partir de l'ajout de poudres d'oxydes, le plus couramment  $Y_2O_3$ , à des teneurs classiques de l'ordre de 0,25 à 0,3 % (en % massique).

Pour que le renforcement par dispersion d'oxydes soit efficace, il faut aboutir à une microstructure contrôlée où la dispersion des renforts est homogène et de taille la plus fine possible. La fabrication d'un tel matériau n'est pas évidente et reste aujourd'hui encore un point délicat. Actuellement, l'élaboration de ce type de matériaux est basée sur la métallurgie des poudres et nécessite les étapes suivantes : l'atomisation de l'acier mère, le co-broyage mécanique à haute énergie avec ajout de l'oxyde d' $Y_2O_3$  (appelé aussi la mécano-synthèse), le gainage de poudres broyées, la consolidation à chaud (on distingue trois modes de consolidation : l'extrusion à chaud ou le filage, la compaction isostatique à chaud et le frittage à chaud (Spark Plasma Sintering)), généralement suivi d'un traitement thermique. De plus, des traitements thermomécaniques (comme du laminage à chaud ou à froid) et des traitements thermiques peuvent être réalisés pour la mise en forme finale du matériau sous forme de tube (figure 4), qui peuvent, selon les nuances de matériaux, aussi compenser l'anisotropie de texture créée par le filage. Des études détaillées sur les procédés d'élaboration des aciers ODS sont proposées notamment par M. Couvrat [6] et S. Ukai [8].

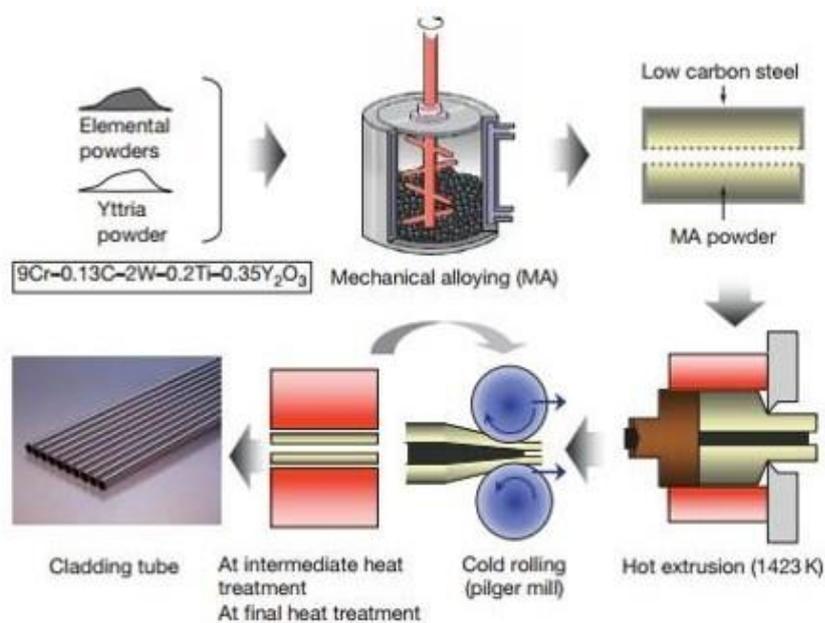


Figure 5 : Procédé de synthèse d'un acier ODS à 9% de chrome [8].

### 1.1. La mécano-synthèse

La mécano-synthèse ou co-broyage mécanique (Mechanical Alloying en anglais) est un procédé qui consiste à ajouter à une poudre pré-alliée atomisée d'acier ferritique/martensitique une poudre nanométrique d'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ), du titane ainsi qu'éventuellement d'autres éléments d'addition (tels que le tungstène, le molybdène, l'aluminium...) s'ils ne sont pas déjà présents dans la poudre pré-alliée atomisée. Ce mélange est broyé dans un attriteur ou un broyeur à boulets sous atmosphère inerte d'argon ou réductrice d'hydrogène pour des durées variables allant de quelques heures à la centaine d'heures. En jouant sur les paramètres du broyage (temps, température, intensité...), il est possible de contrôler la taille, la morphologie ainsi que l'agglomération des grains de poudre.

De grandes déformations plastiques sont appliquées à la poudre, par des chocs répétés avec les billes. Les grains de poudre sont successivement déformés, fracturés et ressoudés sous les impacts [7].

A l'issue de cette étape, il est généralement admis que les oxydes initiaux sont complètement dissous en solution solide dans la matrice. La poudre obtenue est par la suite mise en gaine puis consolidée à chaud.

### 1.2. Consolidation à chaud

Durant cette étape, les oxydes dissous au cours du co-broyage peuvent re-précipiter de façon fine et homogène dans la matrice. Selon les paramètres de consolidation, la qualité du broyage et la composition chimique des poudres, une précipitation de taille nanométrique peut ainsi être obtenue.

A ce jour, les trois procédés de consolidation les plus répandus sont la compaction isostatique à chaud, l'extrusion à chaud et le frittage à chaud. Ils sont détaillés ci-dessous.

- **Compaction isostatique à chaud (CIC) :**

La compaction isostatique à chaud (ou Hot Isostatic Pressing (HIP)) est un procédé de consolidation des matériaux sous forme de poudre à des températures inférieures à leur température de fusion. Cette technique est utilisée dans l'industrie pour produire des pièces métalliques à partir de poudres. Ce procédé permet d'obtenir des pièces de forme plus ou moins complexe et de microstructure relativement uniforme. Le principe de la CIC consiste à soumettre une enveloppe étanche remplie de poudre à un traitement thermique sous pression isostatique appliquée par l'intermédiaire d'un gaz inerte dans une enceinte haute

pression contenant un four à résistance. Pendant ce procédé, la pression est maintenue de 100 à 200 MPa pour des gammes de température variant de 1000 à 1150°C et pour une durée de 2 heures. La CIC permet d'obtenir un matériau densifié (pas à 100% car une porosité résiduelle est observée dans le produit final) avec une microstructure et des propriétés isotropes (sans orientation cristallographique préférentielle). Cependant, il a été montré qu'une distribution bimodale de grains (une taille très fine avec des grains submicroniques, ainsi que des grains pouvant atteindre une taille de l'ordre de quelques micromètres) est obtenue dans tous les aciers ODS consolidés par ce procédé comme l'illustre la figure 5 [9].

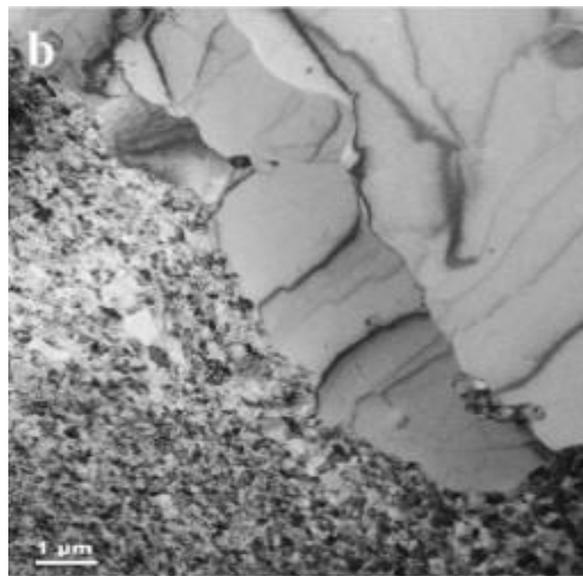


Figure 6 : Microstructure d'un acier ODS (13Cr-1W-0,3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) densifié par CIC [9].

- **Extrusion à chaud (ou filage)**

Le filage est une technique de transformation mécanique pour laquelle un matériau est contraint de traverser une filière qui impose son diamètre au produit finalement obtenu (figure 4) et permet d'obtenir des taux de déformation extrêmement élevés [10].

A l'issue de ce procédé, un matériau dense à 100% est obtenu. Cependant, il entraîne une forte texturation dans la direction d'extrusion (figure 6).

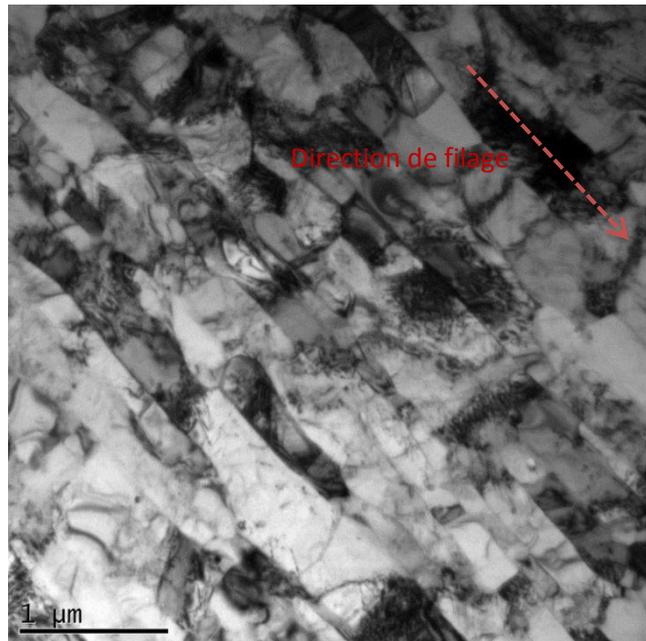


Figure 7 : Microstructure d'un acier Fe-14Cr ODS filé observé au MET [10].

- **Spark Plasma Sintering (SPS)**

Ce procédé permet d'obtenir un matériau totalement dense par l'application d'une pression uniaxiale et d'un courant de grande intensité et préserve ainsi une microstructure fine avec une dispersion homogène dans la matrice. Zhang et al. ont travaillé à l'élaboration d'aciers ODS par SPS, ils ont montré que cette technique est beaucoup moins coûteuse que la CIC (en terme de durée et pression de consolidation) [11]. Néanmoins, ce procédé ne permet d'obtenir que des produits plats, il n'est donc pas réellement adapté au besoin de produits de grandes longueurs.

## 2. Microstructure des aciers ODS

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la microstructure des aciers ODS dépend essentiellement des conditions d'élaboration et de la composition chimique. En fonction de leur teneur en chrome, les aciers ODS sont classés en deux grandes familles en considérant le diagramme de phase Fe-Cr (figure 7) : les aciers ferritiques/martensitiques dont la teneur massique en chrome est en dessous de 12% et les aciers ferritiques dont le pourcentage massique en chrome est supérieur à 12%. Généralement, les nuances ferritiques/martensitiques présentent au chauffage une transformation de phase entre le domaine ferritique  $\alpha$  et le domaine austénitique  $\gamma$ .

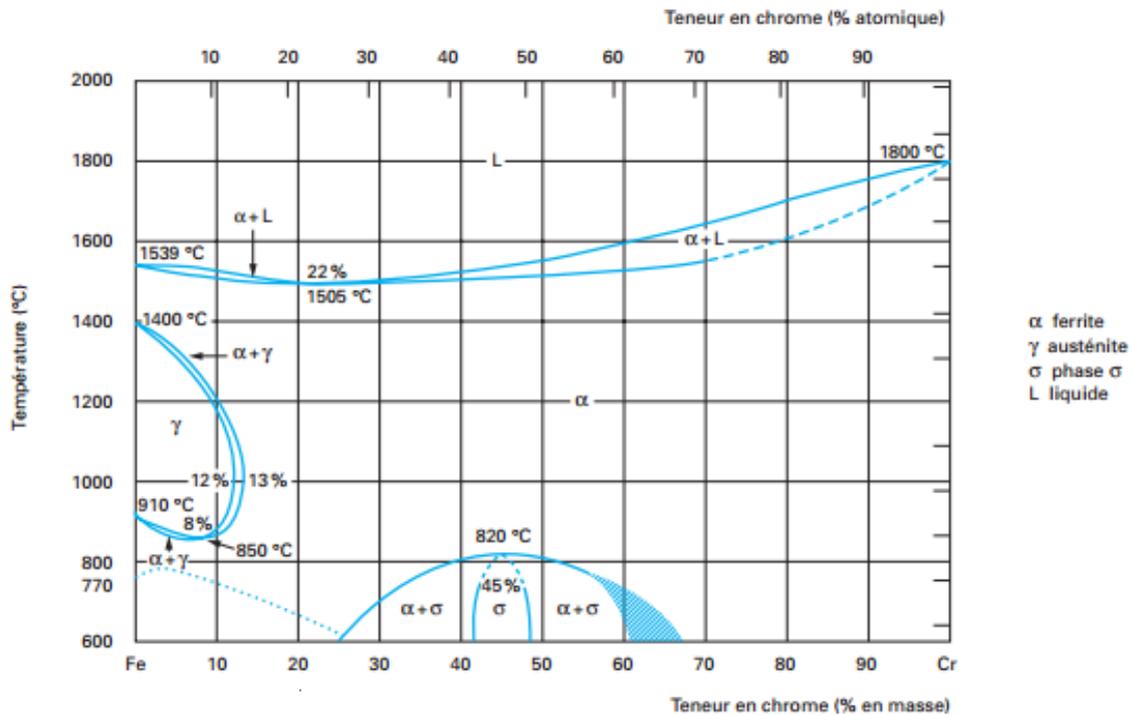


Figure 8 : Diagramme de phase binaire fer-chrome [12].

Les nuances ODS ferritiques ont fait l'objet d'études et de développements durant ces dernières années au CEA car elles sont résistantes à la corrosion grâce à leur forte teneur en chrome. Du fait de leur absence de transformation de phase, elles présentent généralement après filage une microstructure très déformée avec des grains très fins (allongés dans la direction de filage (figure 6) et une forte texture de fibre  $\alpha$ , c'est-à-dire qu'une des directions  $\langle 110 \rangle$  est parallèle à la direction de filage [9,13]. Une distribution bimodale de taille de grains (grains submicroniques associés à des grains de taille pouvant atteindre quelques micromètres) a été observée dans ces nuances [13]. Cependant, après un traitement thermique de recristallisation, il peut apparaître une structure à grains grossiers [14].

Les nuances ODS ferritiques/martensitiques possèdent une texture morphologique moins prononcée et une structure isotrope en raison du changement de phase à haute température. Les grains sont plutôt équiaxes et fins [15]. La transformation de phase à haute température de ces nuances permet aussi une mise en forme plus aisée que pour les nuances ferritiques.

La microstructure de grains fine des aciers ferritiques/martensitiques et ferritique est favorable au renforcement des propriétés mécaniques (augmentation de la limite d'élasticité par effet Hall-Petch). D'autre part, des nano-particules Y-Ti-O sont dispersées d'une manière homogène et en forte densité dans la matrice. Elles ont aussi un impact sur les propriétés mécaniques du matériau (figure 3), plus particulièrement sur son comportement plastique. Enfin une précipitation intra et inter-granulaire plus grossière (de type carbures, oxydes, ou nitrures) coexiste avec les précipités nanométriques.

### 3. Nature des oxydes nanométriques participant au renfort des aciers ODS

La précipitation des oxydes nanométriques dans les aciers ODS a fait l'objet de nombreuses études [6, 14]. L'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) a été historiquement le premier renfort utilisé dans les aciers ODS, notamment en raison de sa très bonne stabilité thermodynamique et structurale sous irradiation. Il possède une enthalpie standard de formation basse, de l'ordre de  $-1920 \text{ kJ.Mol}^{-1}$ . C'est pourquoi ces oxydes continuent à être utilisés dans les fabrications d'aciers ODS de dernières générations. Pendant la consolidation à chaud, ces oxydes, dissous durant le co-broyage, précipitent sous forme d'oxydes complexes  $Y_xTi_yO_z$  (en présence de titane) ou  $Y_xO_z$  (en absence de titane) d'une façon fine et homogène dans la matrice, comme l'a montré Couvrat [6]. Il a aussi été montré que la température de consolidation définit la taille de précipités (plus la température est faible, plus la taille de la précipitation est fine) [6].

Les nano-oxydes ont été caractérisés en détails dans plusieurs aciers ODS par différentes techniques telles que la microscopie électronique en transmission (MET), la sonde atomique tomographique (SAT), la diffraction des rayons X (DRX). Aujourd'hui, les nano-renforts de compositions chimiques  $Y_xTi_yO_z$  sont les plus répandus pour les aciers ODS. La figure 8a présente une observation effectuée au MET de la nuance MA957 (Fe-14Cr-0,3Mo-1Ti-0,25Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en % massique). On y observe trois types de précipités différents : des  $Y_xTi_yO_z$ , des  $Y_2Ti_2O_7$  ainsi que de plus gros oxydes agrégés. Les travaux de Sakasegawa et al. [16] montrent que le type de précipité évolue en fonction de leur taille (Figure 8b et 8c). En se référant à différents articles [16-19], on trouve notamment :

- Les oxydes non stœchiométriques  $Y_xTi_yO_z$  les plus fins [16],
- Les oxydes stœchiométriques  $Y_2Ti_2O_7$  de structure pyrochlore : ce sont les oxydes les plus souvent référencés et les plus stables [16],
- Les oxydes  $Y_2TiO_5$  de structure orthorhombique [19],

- Les oxydes de structure orthorhombique appelés PyroOrtho, correspondant à un mixte d'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) avec des phases pyrochlores [17],
- Des oxydes  $YTiO_3$  identifiés par Alinger à l'aide de la diffusion des neutrons aux petits angles [18],
- Les gros précipités de titane  $TiO_2$  [16],
- Les oxydes stœchiométriques  $Y_2O_3$  de structure cubique.

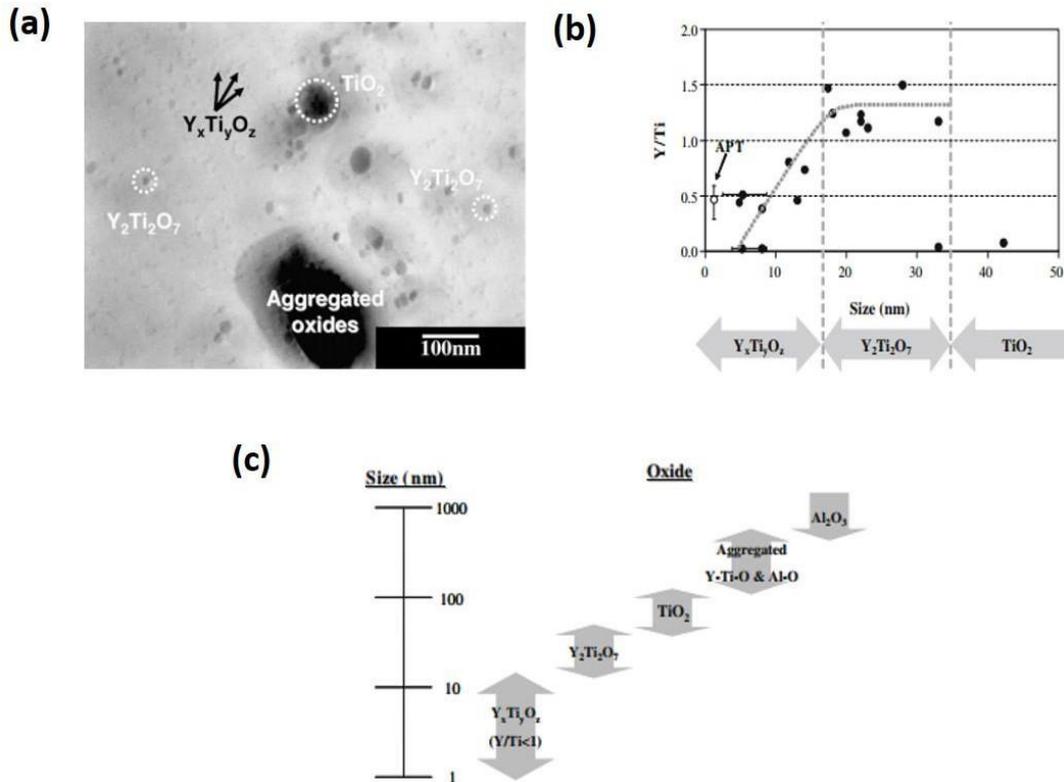
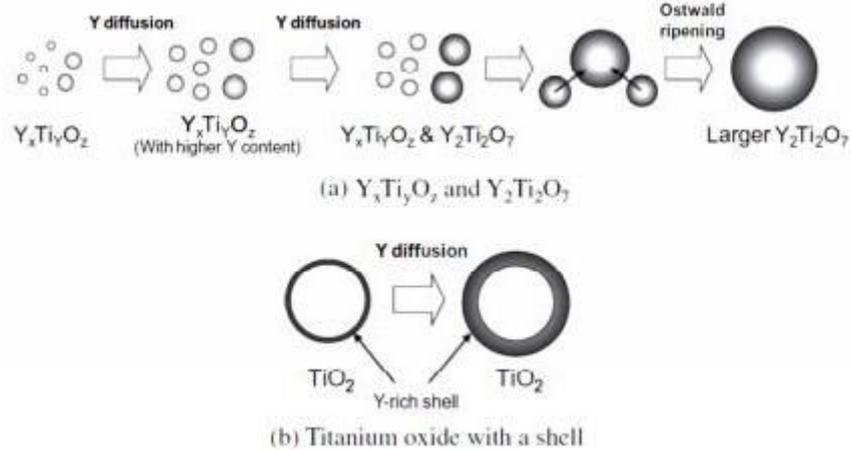


Figure 9 : Analyse des nanoparticules contenues dans l'acier MA957. (a) Image MET d'une réplique extractive. (b) : Évolution du rapport Y/Ti en fonction de la taille de particules. (c) : Illustration de la distribution de taille des différents types de particules observées [16].

La figure 8b montre une forte dépendance du rapport Y/Ti (et donc du type de précipité) avec la diminution de la taille des précipités. Les précipités dont la taille moyenne est comprise entre 2 et 15 nm ont un rapport Y/Ti présentant des valeurs très inférieures à 1. Le rapport Y/Ti = 1 (plus exactement rapport Y/Ti compris entre 1 et 1,5) est vérifié pour les précipités dont la taille est comprise entre 15 et 35 nm. Pour les tailles de précipités supérieures à 35 nm, des oxydes de type  $TiO_2$  (pouvant contenir un peu d'Y) sont observés.

Une évolution des nano-oxydes est proposée sur la figure 9. Au cours de la croissance, les particules de  $Y_xTi_yO_z$  continuent à s'enrichir en yttrium jusqu'à atteindre une teneur suffisante pour devenir des oxydes  $Y_2Ti_2O_7$ . A certains stades du recuit, les deux types de particules coexistent. Les particules  $Y_2Ti_2O_7$  sont stables en composition et grossissent par mûrissement d'Ostwald [20].



**Figure 10 : Formation et évolution des nano-oxydes [20].**

Zhong et al. [21] se sont également intéressés à l'influence du rapport Y/Ti (considérant les concentrations initiales) sur la recristallisation (suivant un traitement thermique d'une heure à 1300°C) d'un acier ODS (14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ils notent que pour un rapport Y/Ti inférieur à 1, les particules obtenues sont cohérentes avec la matrice, l'orientation de ces particules est décrite par une relation de type cube sur cube avec la matrice. Les grains ne sont pas encore recristallisés.

De plus, Klimenkov et al. [22] ont observé une structure cœur-coquille dans l'acier ODS Eurofer (8,9Cr-1,1W-0,21V-0,14Ta-0,42Mn-0,06Si-0,11C en % massique) par MET-EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) pour des oxydes de 5 nm et plus. Ils ont montré que le cœur a la structure cristallographique de la phase Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique et la composition chimique suivante : Y<sub>1,8</sub>Mn<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> et que la coquille est enrichie en Cr, V et O comme le montre la figure 10.

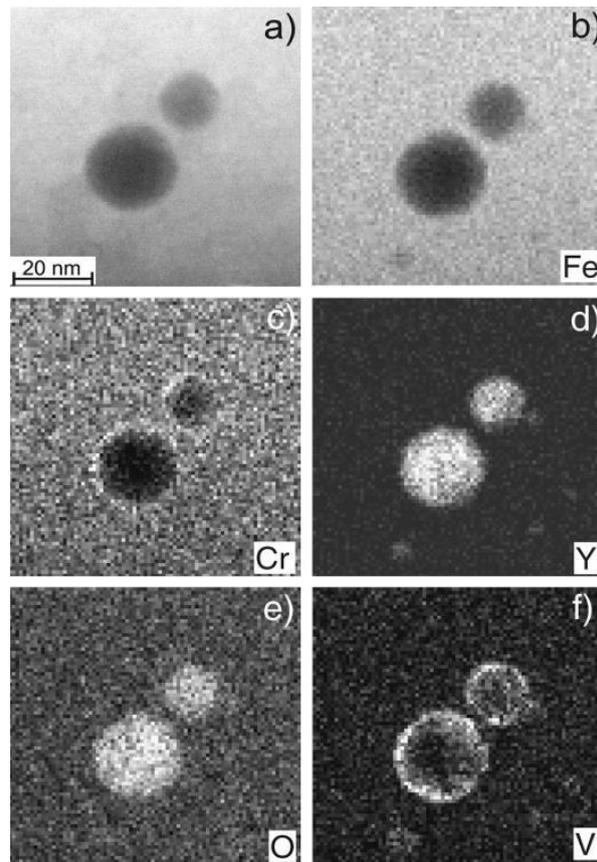


Figure 11 : Images MET d'oxydes dans l'acier ODS Eurofer. (a) Image HAADF (High Angle Annular Dark Field). (b) à (f) Cartographies EDS des éléments Fe, Cr, Y, O et V [22].

Au-delà de la composition chimique des nano-particules, leur degré de cohérence avec la matrice est très important. Il influence notamment les mécanismes d'interaction entre particules et dislocations, et donc le comportement mécanique du matériau. Il est donc important de bien caractériser les interfaces matrice/oxyde. En 2012, Ribis et De Carlan [23] ont calculé l'énergie interfaciale<sup>1</sup> des nano-oxydes. Ils montrent que l'énergie interfaciale des précipités  $Y_2Ti_2O_7$  est de  $260 \text{ mJ.m}^{-2}$ , et inférieure à celle des précipités  $Y_2O_3$  qui est égale à  $350 \text{ mJ.m}^{-2}$  [23]. Cela explique la stabilité de ces systèmes à haute température : les nano-renforts de type  $Y_xTi_yO_z$  ont une croissance très limitée par rapport aux renforts  $Y_xO_z$  (présents dans les nuances sans titane), ce qui permet de maintenir les propriétés du matériau à plus haute température [23, 24].

---

<sup>1</sup> L'énergie interfaciale d'une particule définit son degré de cohérence avec la matrice. L'interface est cohérente pour une énergie faible (entre 5 et  $200 \text{ mJ.m}^{-2}$ ), semi-cohérente pour une énergie comprise entre 200 et  $800 \text{ mJ.m}^{-2}$  et incohérente au-delà (entre 800 et  $2500 \text{ mJ.m}^{-2}$ ).

De façon générale, les nano-renforts observés dans les différentes nuances d'aciers ODS étudiés pour des applications nucléaires sont similaires. Les résultats rapportés ici démontrent que ces nano-renforts sont initialement des composés Y-Ti-O très probablement cohérents avec la matrice. Ils évoluent vers une structure stable et semi-cohérente de type  $Y_2Ti_2O_7$  qui a une faible énergie d'interface, ce qui permet d'avoir une bonne stabilité à haute température.

Rajoutons que comme la microstructure, la précipitation des nano-renforts dépend fortement des conditions d'élaboration pour obtenir une précipitation intra-granulaire dense avec une distribution fine comme indiqué précédemment mais aussi de la composition chimique initiale dont la teneur en Ti, en Cr.

#### 4. Effets des éléments chimiques

Le tableau 2 présente la composition chimique de différentes nuances d'aciers ODS développées durant ces dernières années. Chaque élément a une fonction distincte qui est décrite, en détail, ci-dessous.

**Tableau 2 : Composition chimique (en % massique) de différentes nuances d'aciers ODS.**

	Eléments principaux					
	Cr	Al	Mo	W	Ti	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Eurofer 97 ODS</b>	9	-	-	1,1	-	0,3
<b>12YWT</b>	12	-	-	2,5	0,35	0,25
<b>F4</b>	12	-	-	2	0,31	0,24
<b>MA957</b>	14	0,1	0,3	-	1	0,3
<b>14YWT</b>	14	-	-	3	0,4	0,25
<b>K3</b>	16	4	-	2	0,3	0,3
<b>K1</b>	18	-	-	0,29	0,28	0,37
<b>PM2000</b>	20	5,5	-	-	0,5	0,5
<b>J03 CEA</b>	18	-	-	0,95	0,26	0,56
<b>J05 CEA</b>	14	-	-	1,1	0,3	0,3
<b>J04 CEA</b>	9	-	-	1,1	0,22	0,3

#### 4.1. Le chrome

Le chrome a une structure cubique centrée, comme la ferrite, et stabilise donc cette dernière : il est un élément alpha-gène ( $\alpha$ -gène). De plus, l'addition de cet élément améliore les propriétés de résistance à la corrosion et à l'oxydation : plus la concentration en chrome est importante, meilleure est la résistance à la corrosion. Ainsi, le PM 2000 a une meilleure résistance à la corrosion dans un eutectique plomb-bismuth que le MA 957, le 12 YWT ou le 14 YWT [25]. Dans [26], il a été montré que les aciers ODS contenant 13-14 en % massique de Cr résistent à la corrosion jusqu'à 900°C. De plus, comme indiqué par le diagramme Fe-Cr (figure 7), la teneur en chrome détermine la microstructure obtenue. En effet, les aciers ferritiques/martensitiques présentent une microstructure et donc des propriétés mécaniques isotropes du fait de la transformation de phase à haute température, tandis que les aciers ferritiques sont constitués de grains dont la texture issue du filage est difficile à supprimer [27].

Cependant, les aciers très concentrés en Cr peuvent être fragilisés par irradiation aux neutrons ou par vieillissement thermique, les deux pouvant induire la formation de phase durcissante, notamment liée à la démixtion  $\alpha$ - $\alpha'$  entre les solutions solides cubiques centrées  $\alpha$  (riche en fer) et  $\alpha'$  (riche en chrome) (et qui sera présentée plus en détails dans un paragraphe ultérieur). Ainsi, après un vieillissement thermique à 437°C pendant 322 h, les températures de transition ductile-fragile sont de 10, 50 et 73°C pour des aciers ODS contenant respectivement 14, 16 et 19 (en % massique) de Cr [27]. La concentration en Cr doit donc être ajustée, d'une part, pour garantir la résistance à la corrosion et d'autre part, pour maintenir les propriétés ductiles tout en permettant la mise en forme du matériau.

#### 4.2. Le titane

Plusieurs études [19, 27-31] montrent clairement que l'ajout de titane garantit une précipitation de particules très fines et aussi qu'il permet d'augmenter leur densité comme le montre la figure 11. Ainsi, dans l'acier ODS- Fe-0,3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les oxydes font un diamètre de 7,9 nm pour une densité de 10<sup>21</sup>m<sup>3</sup> tandis que dans l'acier Fe-0,3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,2Ti, ils ne mesurent que 3,2 nm avec une densité de 10<sup>22</sup>m<sup>3</sup>. La distance entre particules en est aussi réduite. L'ajout de titane permet ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques des aciers ODS [30, 32], notamment les propriétés en traction et en fluage comme l'illustre la figure 12 [33].

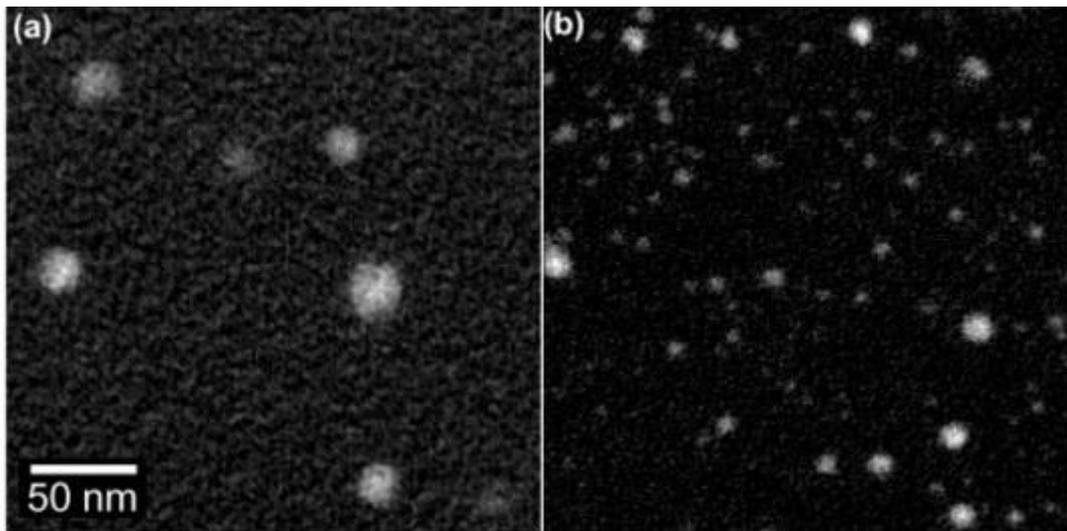


Figure 12 : Images MET d'un acier ODS (a) Fe-0,3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (b) Fe-0,3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,2Ti [19].

Une étude systématique a été faite par Ukai [28] sur la quantité d'ajout en Ti (ajouté sous la forme TiH<sub>2</sub>) et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans un alliage d'acier ferritique à 12 % de Cr. Il conclut que le tube mis en forme à partir de la nuance Fe-12% Cr- 1,92% W-0,03 % Ni + 0,31 % Ti + 0,24 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en % massique) présente le meilleur comportement en fluage en pression interne réalisé à 700°C. Ratti et al. [29] ont également montré que les nano-phases formées dans les alliages contenant du titane sont beaucoup plus résistantes au grossissement que les nano-phases formées dans un même matériau sans titane.

#### 4.3. L'oxygène

L'oxygène provient de la pollution des réactifs ou de la contamination pendant le procédé. Ohtsuka et al. [31] se sont intéressés aux effets du titane et de l'oxygène sur la microstructure et sur les propriétés mécaniques des ODS. Ils ont fait varier la concentration en Ti et en O, respectivement de 0,18 à 0,46% et de 0,08 à 0,24% (en % massique) et ils ont prouvé que la dispersion d'oxydes la plus fine et la dureté la plus élevée étaient obtenues pour un rapport atomique entre Ti et O supérieur à 1. L'impact sur la taille des oxydes est confirmé aussi par Ohnuma et al. [33]. Pour 0,2% de Ti (en % massique), l'oxygène en excès doit donc être égal à 0,07% (en % massique) car d'après Ukai [28, 34] un excès d'oxygène mène au grossissement des particules, à la diminution de leur densité et à l'augmentation de la distance inter-particules, ce qui s'accompagne de la détérioration de la résistance mécanique à haute température, notamment de la résistance au fluage (figure 12).

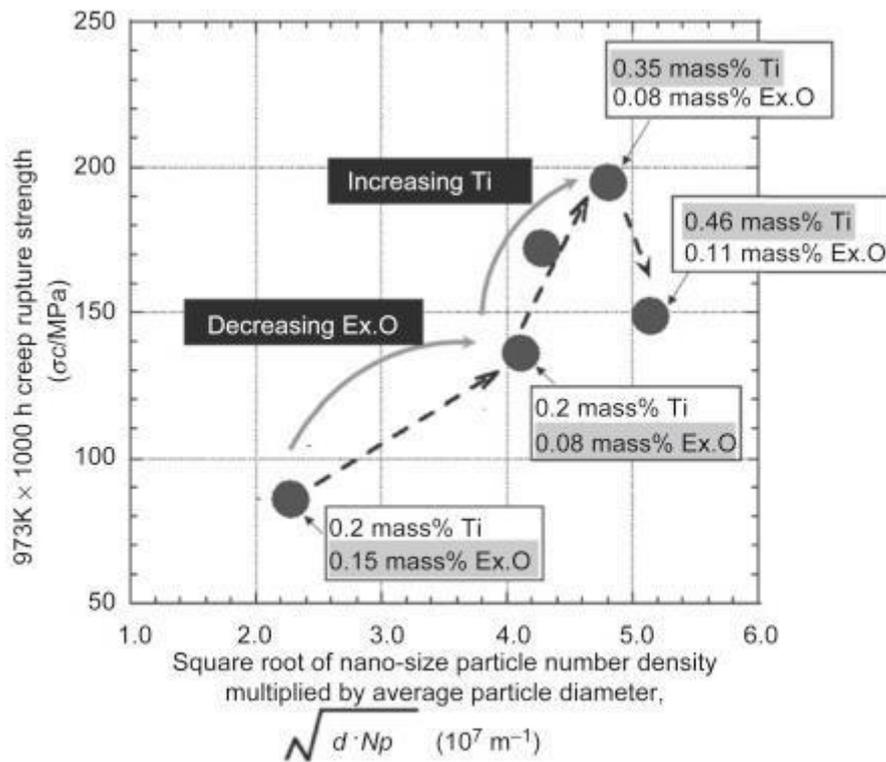


Figure 13 : Effet de la concentration en Ti et l’oxygène en excès sur la résistance au fluage et sur la densité des particules [33].

#### 4.4. L’aluminium

L’aluminium a été ajouté dans les aciers ODS car il permet d’améliorer la résistance à la corrosion à haute température grâce à la formation d’une couche passive d’alumine [36]. Il est ainsi utilisé dans les nuances suivantes : le PM2000 et MA957 avec une teneur qui varie entre 0,1% et 5,5% (voir tableau 2). Cependant, cet élément est rarement présent dans la conception d’aciers ODS de « nouvelle » génération, car il entraîne une diminution de la résistance mécanique (une augmentation du taux d’Al mène à une chute de la résistance mécanique en traction). Ceci est dû à la formation de précipités grossiers Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [35].

#### 4.5. Autres éléments d’addition

Plusieurs autres éléments chimiques ont été introduits dans les aciers ODS tels que le molybdène, le tungstène, l’yttrium... afin de développer et améliorer le comportement mécanique. Ainsi, le tungstène a été choisi (tableau 2) pour durcir le matériau par effet de solution solide de substitution [36]. Il a été montré aussi que l’ajout de zirconium permet de réduire la taille des oxydes ce qui améliore par la suite les propriétés en fluage à haute température des aciers ODS contenant de l’aluminium [35].

## 5. Mécanisme de plasticité

Les aciers ODS possèdent une résistance mécanique très élevée en fluage comme en traction. Ces propriétés émanent directement de la microstructure de ces matériaux. Elles sont étroitement liées à la nano-dispersion obtenue à la fin du processus d'élaboration. Cette partie a pour objet de présenter les différents mécanismes de plasticité pouvant expliquer la résistance élevée de ce type de matériaux.

Généralement, la plasticité des matériaux métalliques est liée à la présence et au mouvement des dislocations. Pour qu'une dislocation se déplace, il faut tout d'abord appliquer une contrainte très élevée et supérieure à la force de Peierls-Nabarro (c'est une force qui s'oppose au mouvement des dislocations dans les alliages cubiques centrés, appelée aussi friction de réseau).

Outre la friction de réseau, il existe plusieurs types d'obstacles, qui peuvent bloquer le mouvement des dislocations et induire, par la suite, le durcissement du matériau ou l'augmentation de sa limite d'élasticité, parmi lesquels nous pouvons distinguer :

- **La solution solide** : L'ajout d'éléments en solution solide modifie considérablement les caractéristiques des aciers ODS. Ils constituent une entrave au mouvement des dislocations. En général, il existe deux types de solution solide dans les alliages métalliques, suivant l'emplacement des atomes des éléments d'alliage dans le réseau cristallin du métal de base :
  - Les solutions solides de substitution (atomes de soluté remplaçant des atomes de fer sur les sites du réseau cristallin).
  - Les solutions solides d'insertion (atomes de soluté insérés dans les sites octaédriques et les sites tétraédriques de la maille).

Les atomes en solution solide gênent le déplacement des dislocations mobiles et modifient les mécanismes d'annihilation et de recombinaison des dislocations. La densité totale de dislocations est alors en moyenne plus élevée dans les matériaux contenant des atomes d'éléments d'addition en solution solide que dans les métaux purs.

Pour les nuances ODS ferritiques et ferritiques/martensitiques élaborées au CEA, le chrome qui est présent entre 8 et 18% en solution solide de substitution contribue en particulier au durcissement par solution solide. L'effet durcissant provient de la

distorsion élastique créée autour de l'atome de Cr et de la modification de la structure des dislocations, ce qui induit une augmentation de la force de Peierls-Nabarro [36].

- **Précipitation :**

La précipitation a un rôle majeur sur le renforcement des alliages métalliques. Elle contribue principalement à augmenter la résistance mécanique grâce à la création de nouveaux obstacles au glissement des dislocations. Donc, les effets de la précipitation sur les propriétés mécaniques sont essentiellement liés aux interactions entre les précipités et les dislocations.

Si le précipité est petit, peu résistant, cohérent ou partiellement cohérent avec la matrice, la dislocation peut le traverser en le cisillant comme le montre la figure 13. De plus, la contrainte de cisaillement dépend de la taille des particules et de leur nature [36]. Cette contrainte est déterminée selon Guyot [37] par :

$$\tau = \frac{K \cdot \gamma^2 \sqrt{\rho_p}}{b \cdot \sqrt{\mu} b^2} * \sqrt{R}$$

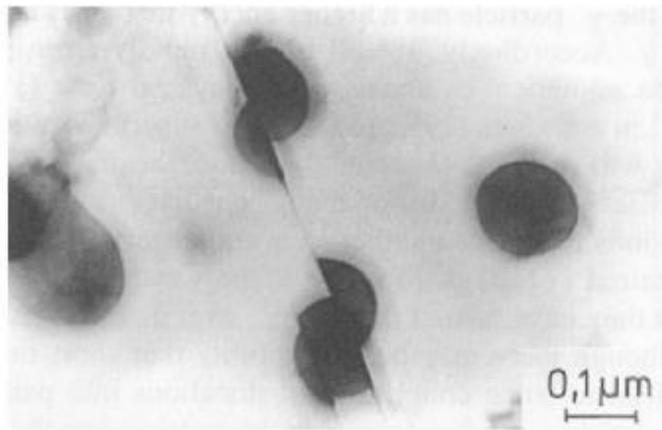
Avec :  $\rho_p$  la densité de précipités,

R : le rayon du précipité,

$\mu$  : module de cisaillement,

b : vecteur de Burgers.

$\gamma$  : énergie d'interface



**Figure 14 : Particule cisillée observée dans un superalliage  $\gamma/\gamma'$  [38].**

Dans le cas des aciers ODS, Steckmeyer [39] et Praud [10] ont calculé la contrainte nécessaire au cisaillement des oxydes d'yttrium et ils ont montré que cette dernière est beaucoup plus grande que la contrainte d'écoulement mesurée en traction à haute

température. D'autre part, aucune particule cisailée n'a été observée après sollicitation mécanique.

Lorsque le précipité est incohérent, trop gros ou trop dur pour être cisailé par les dislocations, la dislocation peut le contourner sous l'effet de la contrainte : la ligne de dislocation se courbe et en augmentant la contrainte, la courbure s'accroît jusqu'à une valeur critique, pour laquelle elle se referme de l'autre côté de la particule. Elle continue alors son glissement en ayant laissé derrière elle une boucle de dislocation autour du précipité (appelée boucle d'Orowan) comme l'illustre la figure 14, et qui est un obstacle supplémentaire pour les autres dislocations. Ces boucles disparaissent lorsque la température augmente car les mécanismes d'autodiffusion et de diffusion de lacunes autour du précipité sont thermiquement activés, ce qui va permettre à la boucle de s'annihiler par montée. Ce phénomène est plus actif lorsque la taille de la particule est faible et la température est haute [40].

De nombreuses études sont menées, pour caractériser les types d'interaction entre les dislocations et les particules dans les aciers ODS [10, 39-43]. En effet, des observations au MET ont montré que les dislocations sont fortement ancrées aux précipités à basse température (jusqu'à 400°C), c'est le phénomène d'épinglage. Comme pour le cisaillement qui n'a pas été mis en évidence, aucune boucle d'Orowan n'a été observée. Cela peut être dû à la taille des particules car elles sont très petites et les contrastes sont très difficiles à interpréter.

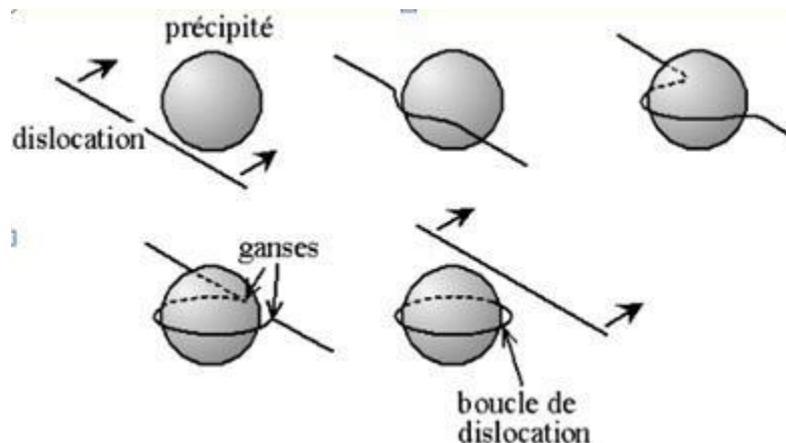


Figure 15 : Contournement d'un précipité par le mécanisme d'Orowan.

Le franchissement des précipités peut aussi s'effectuer par glissement dévié ou par montée, qui sont des mécanismes favorisés par l'activation thermique et qui ne forment pas de boucle. Le glissement dévié se produit lorsqu'une dislocation quitte son plan de glissement pour glisser sur un autre plan contenant aussi son vecteur de Burgers. C'est la composante vis des dislocations qui est susceptible de dévier et une dislocation dissociée doit se recombinaison avant de dévier. Ce mécanisme, thermiquement activé est plus facile dans les matériaux cubiques centrés que dans les matériaux cubiques faces centrées. La montée est un processus non conservatif qui nécessite la diffusion de lacunes ou d'atomes interstitiels, qui est thermiquement activée, et apparaît donc à plus haute température.

Dans les aciers ODS, Brown et Ham [43] ainsi que Shewfelt et Brown [44] ont proposé que les précipités soient contournés par une montée « locale » des dislocations : seule la fraction de dislocations proche de l'interface précipité/matrice se déplace par montée, l'essentiel de la dislocation restant dans le plan de glissement comme illustré sur un des cas de la figure 15a. Pour Lagneborg [45], du fait de la forte courbure de la portion de dislocations proche de l'interface précipité/matrice, la montée serait plutôt « générale ». Un autre mécanisme, basé sur une interaction attractive entre la dislocation et les particules a été proposé par Slorovitz [46]. Il conduit au franchissement du précipité et à l'épinglage de la dislocation à l'interface précipité/matrice côté « départ ». Rösler et Arzt supposent que le franchissement des nanoparticules est suivi d'un détachement thermiquement activé contrôlant le mouvement des dislocations [47]. Ce mécanisme est illustré figure 15 et a aussi été observé par Nardone et al. [42].

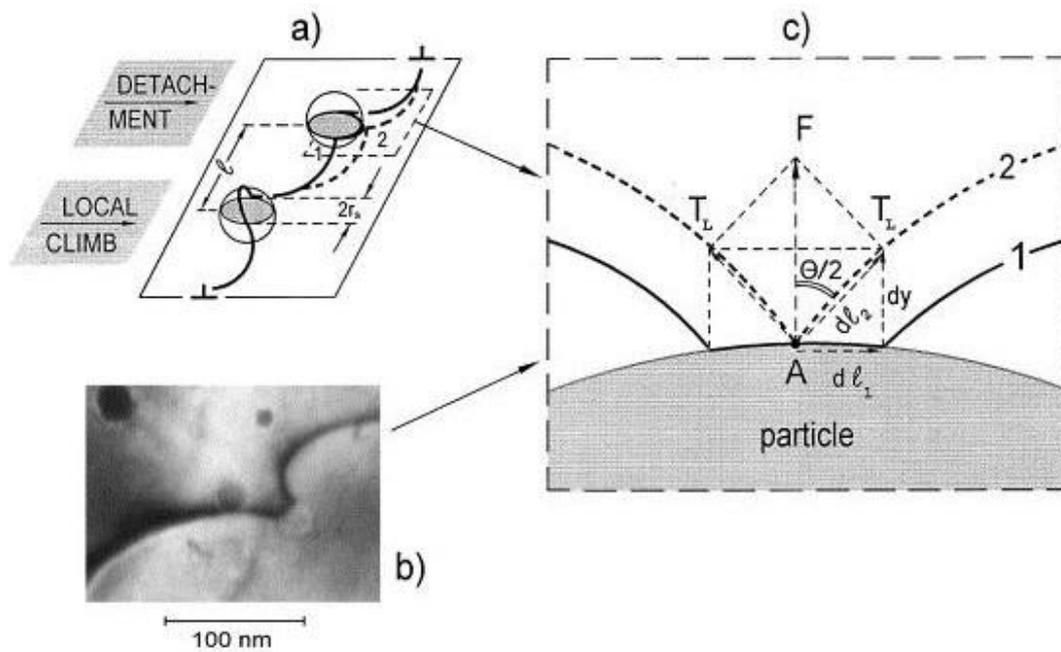


Figure 16 : Mécanisme d'ancrage interfacial d'une dislocation sur les particules [42].

Ijiri et al. [48] suggèrent finalement qu'il existe trois types d'interaction entre les dislocations et les particules (dont deux ont été observés dans leurs travaux, figure 16) et qui sont :

- ✓ Interaction attractive ou interaction de Srolovitz,
- ✓ Interaction répulsive,
- ✓ Interaction de Hirsh.

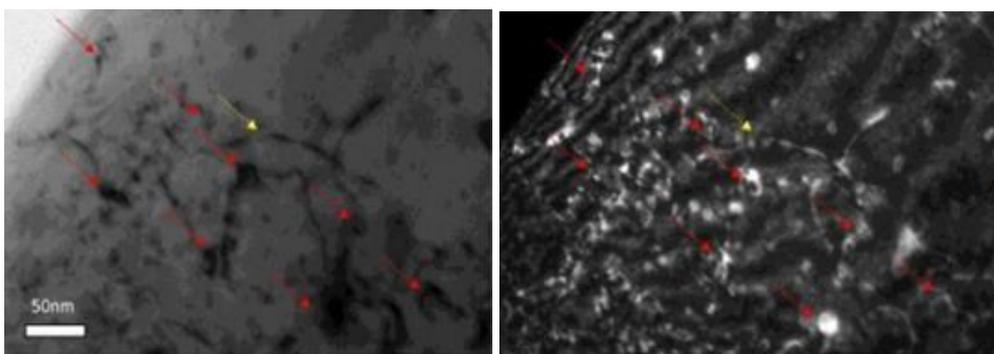


Figure 17 : Interaction entre les particules et les dislocations (l'interaction attractive est indiquée par des flèches jaunes et les interactions répulsives par des flèches rouges) [49].

L'interaction attractive ou interaction de Srolovitz est une interaction qui existe entre une particule incohérente et une dislocation. Le segment de la dislocation en contact avec

l'interface présente une tension de ligne réduite par rapport aux autres segments de dislocation et une certaine contrainte est donc nécessaire pour reformer la ligne de dislocation [48]. D'après Rösler et Arzt [49], cette interaction est due à la relaxation des dislocations à proximité de l'interface de la matrice et de la particule incohérente ou semi-cohérente, ce qui permet de stabiliser la montée locale des dislocations car l'énergie du système est réduite lorsque la ligne de dislocation reste à l'interface entre la matrice et la particule. Ainsi, la relaxation des dislocations permet d'activer thermiquement la montée des dislocations.

Dans le cas d'une **interaction répulsive**, lors du contact de la dislocation avec l'interface cohérente de la particule, un champ de contrainte élastique est créé autour de la particule. Ce qui tend à repousser la dislocation de la particule [48]. Ce type d'interaction est associé au mécanisme d'Orowan conduisant à la formation d'une boucle d'Orowan [48, 49]. D'après [48], l'**interaction de Hirsh** est définie comme une interaction mixte d'interaction répulsive et attractive.

- **Interactions dislocation\dislocation :**

Lors de la déformation plastique, une dislocation mobile peut rencontrer une autre dislocation coupant son plan de glissement, il se crée une interaction qui peut être répulsive ou attractive selon leurs vecteurs de Burgers. Si elles s'attirent, elles peuvent se combiner pour former une jonction qui va se décomposer par la suite pour redonner d'autres dislocations distinctes. Si les dislocations se repoussent, elles ne peuvent pas se combiner. Ces interactions conduisent à un écrouissage du matériau (durcissement du matériau).

- **Joint de grains :**

Les joints de grains constituent un obstacle au mouvement des dislocations. Cette résistance au franchissement est due au changement d'orientation cristallographique. Des dislocations, arrivant sur les joints de grains, s'empilent les unes sur les autres créant une contrainte au sein du grain. Le durcissement associé (proposé par Hall Petch) est inversement proportionnel à la taille de grain : plus le grain est petit, plus le durcissement est important.

En général, une dislocation à proximité d'un joint de grains est soumise soit à une force attractive soit à une force répulsive selon les caractéristiques du joint de grains, la nature de la dislocation et aussi selon les différentes constantes élastiques des deux cristaux (qui diffèrent en raison de leur désorientation).

Si les dislocations ne sont pas repoussées par le joint de grains, trois types de processus peuvent se produire :

- La combinaison est un processus qui consiste à combiner les dislocations de la matrice avec les dislocations du joint de grains. Cette combinaison peut conduire à l'annihilation des dislocations et mène par la suite à une diminution de l'énergie du système.
- La décomposition est un processus de dissociation d'une dislocation du cristal en dislocations partielles dont le produit de leurs vecteurs de burgers est une combinaison linéaire du vecteur de la dislocation principale. C'est un processus d'accommodation de la contrainte dans l'interface.
- La transmission est une réaction entre la dislocation et l'interface qui conduit à émettre un défaut dans le grain adjacent tout en laissant un résidu dans le joint de grain [50- 52].

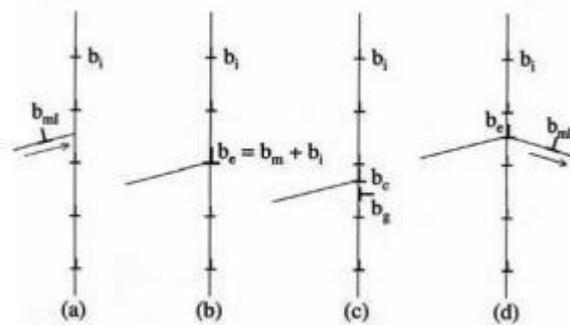


Figure 18 : Les trois modes d'interaction entre une dislocation arrivant sur un joint de grains (a) : combinaison avec une dislocation du joint de grain (b), décomposition en deux dislocations (c), transmission au grain voisin (d) [52].

## II. EVOLUTIONS SOUS IRRADIATIONS

Dans le cœur des réacteurs à neutrons rapides, les matériaux sont soumis à une forte irradiation par les neutrons produits lors des réactions de fission. Cette irradiation engendre des modifications des propriétés macroscopiques liées à des modifications de leur microstructure (gonflement, précipitation, ségrégation...). Après un rappel général des effets de l'irradiation sur les matériaux métalliques, cette partie décrira ces effets dans le cas des aciers ODS.

### Généralités sur l'irradiation

L'irradiation consiste en un bombardement de la matière par des particules neutres comme les neutrons ou bien chargées comme les ions et les électrons. Le flux de particules incidentes interagit avec le réseau cristallin du matériau. On peut distinguer deux types d'interactions :

- Les interactions inélastiques (dans le cas des particules chargées) : lorsque les particules incidentes pénétrant dans le matériau interagissent avec les électrons (chocs inélastiques causant des excitations électroniques et des ionisations des atomes choqués),
- Les interactions élastiques (dans le cas des neutrons et des particules chargées) : lorsque les particules incidentes pénétrant dans le matériau interagissent avec les noyaux (chocs élastiques avec conservation de l'énergie cinétique).

Ces interactions affectent profondément la structure des matériaux. Dans le cas des interactions élastiques, si l'énergie transmise est supérieure à l'énergie seuil de déplacement (il s'agit de l'énergie nécessaire pour briser les liaisons, déplacer l'atome et relaxer le cristal autour du site vacant ; elle est de 15 à 40 eV pour les métaux usuels), alors l'atome va être éjecté : une lacune et un atome interstitiel sont ainsi créés (l'ensemble constituant ce que l'on appelle une paire de Frenkel) comme le montre la figure 18a. Sinon, l'atome choqué reste à sa place et transmet son énergie au réseau sous forme de phonons. Lorsque l'atome est éjecté, il peut soit remplir une lacune, soit se placer en position interstitielle. Si son énergie est suffisante, il peut éjecter un nouvel atome et induire ainsi une cascade de déplacements comme l'illustre la figure 18b avant de s'arrêter dans le matériau. Le premier atome déplacé par le neutron porte le nom d'atome primaire ou PKA (Primary Knocked on Atom) et le dommage créé par l'irradiation est caractérisé par le nombre moyen de Déplacements Par Atome (dpa) [53].

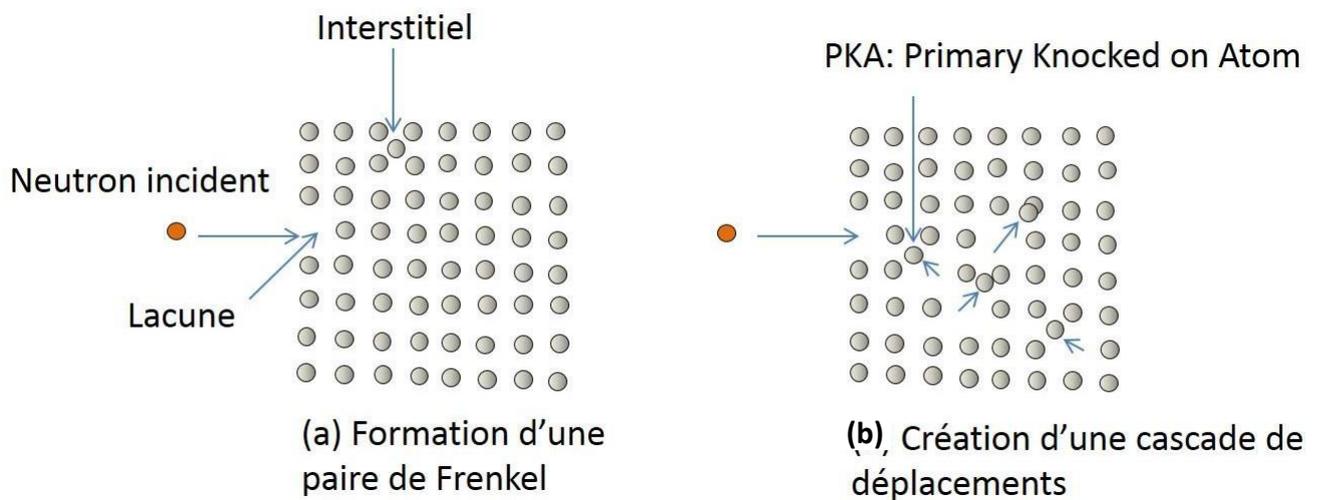


Figure 19 : Illustration du dommage induit par irradiation dans le matériau : (a) paire de Frenkel (défaut unique composé d'une lacune et d'un interstitiel), (b) cascade de déplacements (défauts multiples).

Les lacunes et interstitiels sont des défauts ponctuels qui peuvent se déplacer par sauts dans le réseau cristallin si la température est suffisamment élevée. On dit que ces défauts diffusent et la vitesse de diffusion augmente rapidement avec la température. Dans les métaux, on observe généralement les comportements suivants :

- À très basse température ( $< 0,1 T_f = \text{température de fusion}$ ), lacunes et interstitiels sont immobiles et s'accumulent au fur et à mesure de l'irradiation jusqu'à la saturation,
- À moyenne température ( $0,1 T_f < T < 0,3 T_f$ ), les lacunes sont toujours immobiles, mais les interstitiels sont mobiles,
- À plus haute température ( $0,3 T_f < T < 0,5 T_f$ ), les lacunes deviennent mobiles,
- À très haute température ( $T > 0,5 T_f$ ), les défauts sont suffisamment mobiles.

Dans le domaine de fonctionnement des réacteurs, c'est-à-dire quand les deux types de défaut sont mobiles, un interstitiel et une lacune n'appartenant pas à la même paire de Frenkel peuvent se recombiner. Ces défauts peuvent aussi disparaître sur des « puits » de défauts : dislocations, joints de grains, interfaces, ou éventuellement surface... ou être piégés sur des impuretés. Des défauts de même type peuvent aussi se rassembler en amas (2D) de lacunes ou d'interstitiels qui grossissent pour former des boucles de dislocations (interstitielles dans le cas de disques d'atomes supplémentaires, lacunaires pour des disques dépourvus d'atomes). Dans

d'autres situations, les amas de lacunes peuvent former des structures à trois dimensions appelées cavités [53].

Dans le cadre de cette thèse, seuls les effets d'irradiation sur la microstructure permettant de durcir le matériau, seront étudiés. La suite de cette partie résume les différents résultats de la littérature en termes de modifications microstructurales pour des gammes de températures identiques à celles de fonctionnement des réacteurs RNR-Na. La température d'irradiation des aciers ODS dans les réacteurs RNR-Na est en général comprise entre 400°C et 700°C. De plus, les matériaux de gainage sont soumis à une très forte dose d'irradiation qui pourrait atteindre une valeur de 200 dpa. Ces conditions sévères de fonctionnement induisent des modifications importantes dans la microstructure telles que : la formation de défauts ponctuels, de boucles de dislocations, la modification de l'interface des particules d'oxydes, la démixtion des phases  $\alpha/\alpha'$  et la ségrégation aux joints de grains.

Une synthèse des données de la littérature concernant ces modifications microstructurales sous irradiation des ODS est présentée ci-après.

### **1. Formation d'amas de défauts ponctuels et de boucles de dislocation**

Les cascades de déplacements créées lors de la collision des neutrons avec les atomes des matériaux engendrent la formation d'amas de défauts ponctuels. Selon la température d'irradiation, les défauts ponctuels peuvent s'agglomérer et former des black dots, des boucles de dislocation ou des cavités. Une étude faite par Klimenkov et al. [54] sur un matériau EUROFER-ODS montre que des black dots, sous la forme de points noirs sur les images MET en champ clair, sont présents après une irradiation de 16,2 dpa à une température de 250°C (figure 19). Ces points noirs et les petites boucles de dislocation d'atomes auto-interstitiels dont la taille est comprise entre 5 et 20 nm sont formés directement dans les cascades de déplacements [55].

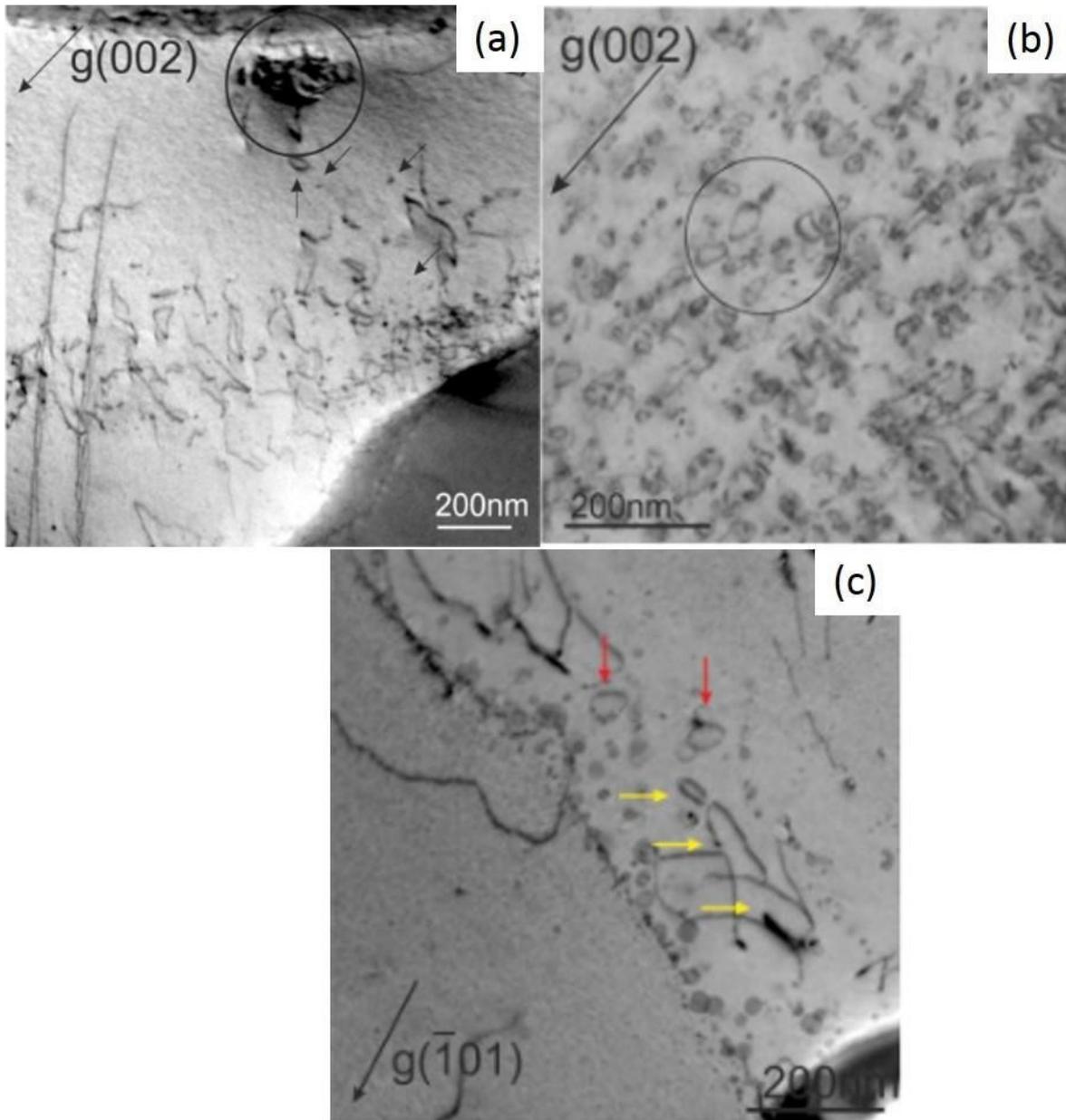


Figure 20 : Evolution de la microstructure sous irradiation (16,2dpa) de l'acier EUROFERODS à différentes températures : à 250°C (a) les flèches noires indiquent les black dots, à 350°C (b) et à 450°C (c) les flèches jaunes et rouges indiquent les boucles de dislocation [54].

Comme décrit dans le paragraphe précédent, pour des températures d'irradiation comprises entre 250 et 450°C, une partie des amas interstitiels est sous la forme de black dots. Les amas interstitiels se trouvent également sous la forme de boucles de dislocation plus grandes et donc bien résolues en MET. Les boucles de dislocation interstitielles ont des vecteurs de

Burgers [100] et  $\frac{1}{2}$  [111]. D'après [54] et [55], pour des températures supérieures à 350°C, des boucles de dislocations ont été observées dans des zones moins riches en renforts.

Peu d'études ont été menées sur la formation des boucles de dislocation dans les aciers ODS afin de comprendre leur mécanisme d'interaction sous irradiation avec les dislocations et les nano-renforts susceptibles de modifier les propriétés mécaniques (durcissement).

Dans la thèse de Battacharya [56], des alliages modèles fer-chrome de haute pureté, à des teneurs en chrome allant de 0 à 14% de chrome, ont été irradiés avec des ions de fer avec et sans co-implantation d'hélium. Il a été montré que la présence de chrome a un effet très important sur la densité et la nature des boucles de dislocation ainsi que sur la distribution des cavités. Un minimum de gonflement a été obtenu pour une teneur en chrome autour de 9%. Il a également été montré que la génération d'atomes d'hélium n'a pas toujours pour effet d'augmenter le gonflement (la présence d'hélium favorise la formation des cavités car l'hélium se retrouve à l'intérieur de celle-ci et y exerce une pression interne). Cependant, dans les aciers ODS irradiés, l'étude de la formation des cavités s'est heurtée à des difficultés d'observation au MET (cela est dû à leur contraste qui est très proche de celui des nano-renforts de même taille).

Dans les aciers ODS, les défauts induits par l'irradiation dépendent fortement de la densité et de la distribution des particules d'oxydes, puisque les renforts agissent comme des puits de défauts ponctuels. On peut également dire qu'une distribution fine de particules avec une distance inter-particules moyenne de 20 nm réduit significativement la formation de défauts (ponctuels et boucles) par rapport aux matériaux ODS avec une taille inter-particules moyenne de 50 à 80 nm [54].

Les études faites sur l'évolution de la population de boucles de dislocation montrent que la densité de boucles croît avec la dose et sature à partir de doses élevées. Cependant, la littérature portant sur l'évolution sous irradiation des aciers ODS n'indique pas encore de mécanisme clair d'interaction entre les boucles de dislocation et les dislocations.

## **2. Evolution des particules d'oxydes sous irradiation**

Les nano-oxydes présents dans les aciers ODS sont à l'origine de leur bonne résistance au fluage à hautes températures. Pour maintenir ces propriétés mécaniques sous irradiation, il est donc important que les nano-oxydes soient stables. Plusieurs études ont été menées pour évaluer leur comportement sous irradiation. Dans la thèse de Lescoat [5], les caractérisations

MET et SAT d'un ODS Fe18Cr-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont montré des modifications fines induites après irradiation aux ions de 219 dpa à 500°C : une augmentation de la taille moyenne et une diminution de la densité ainsi que des modifications de compositions chimiques. Ces résultats sont en accord avec des résultats issus d'irradiations aux neutrons. Ainsi Yamashita et al. [57] montrent notamment une augmentation de la taille moyenne et une diminution de la densité des nano-oxydes après une irradiation neutronique de 100 dpa à 500°C et 700°C. Les mêmes résultats ont été obtenus dans les travaux de Aydogan et al. [58]. Cependant, pour d'autres auteurs, les nano-oxydes n'évoluent ni en taille, ni en densité, ni en composition. Par exemple, les observations MET de Ribis [59] indiquent que les nano-oxydes de Y-Ti-O dans l'ODS MA957 sont toujours dispersés en forte densité et aucun changement de taille ni aucune modification de leur composition chimique n'ont été observés après irradiation aux neutrons pour 50 dpa à 412°C et 75 dpa à 430°C.

Ainsi aucune tendance claire n'est ressortie des nombreux travaux qui se sont intéressés à la stabilité des nano-oxydes. Dans certains cas, par exemple dans les travaux de Monnet [60] ou de Dubuisson [61], les oxydes, de taille inférieure à 20 nm, sont dissous complètement puis ils reprécipitent. Dans d'autres, les nano-oxydes restent stables. Cela s'explique par le fait que les matériaux étudiés et les conditions d'irradiation diffèrent. De plus, selon les techniques de caractérisation, ce ne sont pas les mêmes types de nano-oxydes qui sont observés.

### 3. Ségrégation aux joints de grains

La ségrégation est un mécanisme qui conduit, parfois, à la fragilité intergranulaire et la présence d'oxygène aux joints de grains du matériau a pour effet d'accentuer cette fragilité observée.

Du point de vue de la thermodynamique et de la cinétique du phénomène, il existe deux types de ségrégation :

- **Ségrégation d'équilibre** : qui correspond à une baisse de l'enthalpie libre du système quand un atome de soluté se trouve lié à un défaut. Cette diminution peut avoir comme origine la baisse de l'énergie élastique du joint de grains. La cinétique de ce type de ségrégation est très lente et gouvernée par la diffusion en volume à travers un réseau cristallin parfait, elle résulte d'effets de vieillissements thermiques [62].

- **Ségrégation hors équilibre** : elle résulte du couplage de flux défaut/soluté. Par exemple, des lacunes en excès dans la matrice peuvent entraîner des solutés vers les joints de grains si l'énergie d'association lacune/soluté est suffisamment élevée. Une ségrégation du soluté sera alors observée. Ce phénomène se caractérise par une cinétique rapide. Elle résulte le plus souvent d'effets d'irradiation par les neutrons, et il est aussi courant dans les alliages trempés [55].

Du point de vue de la cristallographie, la ségrégation ou la capacité du joint de grains à accepter les atomes de soluté dépend fortement de la structure du joint (faiblement désorienté ou fortement désorienté). Plus l'énergie du joint est élevée (c'est-à-dire lorsque le joint est fortement désorienté), plus forte est la tendance du soluté à ségréger dans l'interface (à part les joints de grains spéciaux :  $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 13$ ) comme le montre la figure 20 [62].

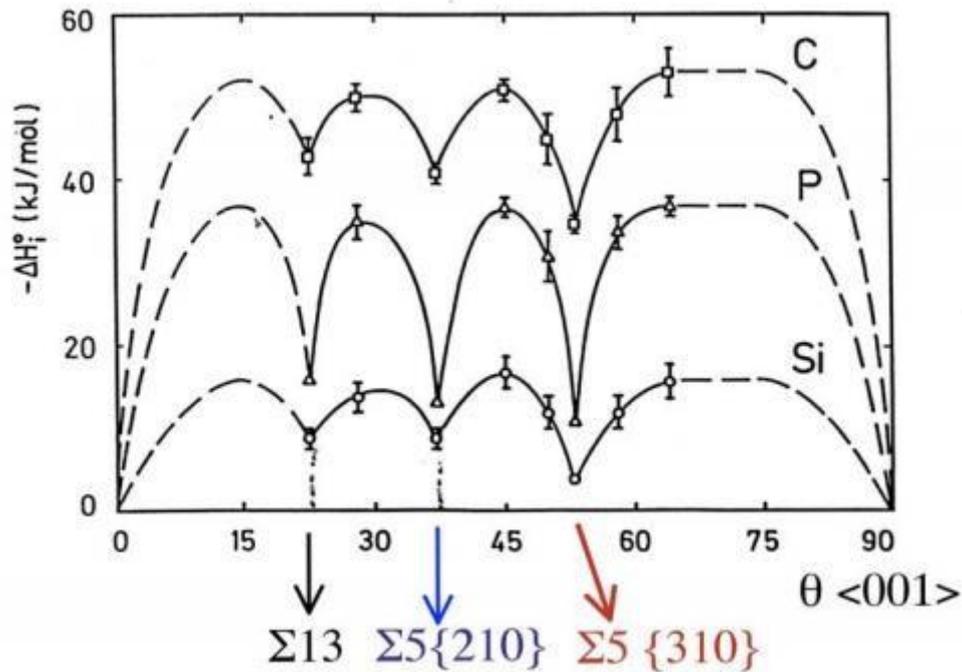


Figure 21 : Effet de la désorientation du joint de grain sur l'enthalpie de ségrégation intergranulaire [62].

Dans les aciers ODS, Ribis [59] a montré que l'irradiation neutronique (de 50 dpa à 412°C) induit un enrichissement en titane et en oxygène aux joints de grains et une déplétion en chrome (figure 21). L'effet Kirkendall inverse est le mécanisme qui permettrait d'expliquer cette déplétion en Cr aux joints de grains induite sous irradiation.

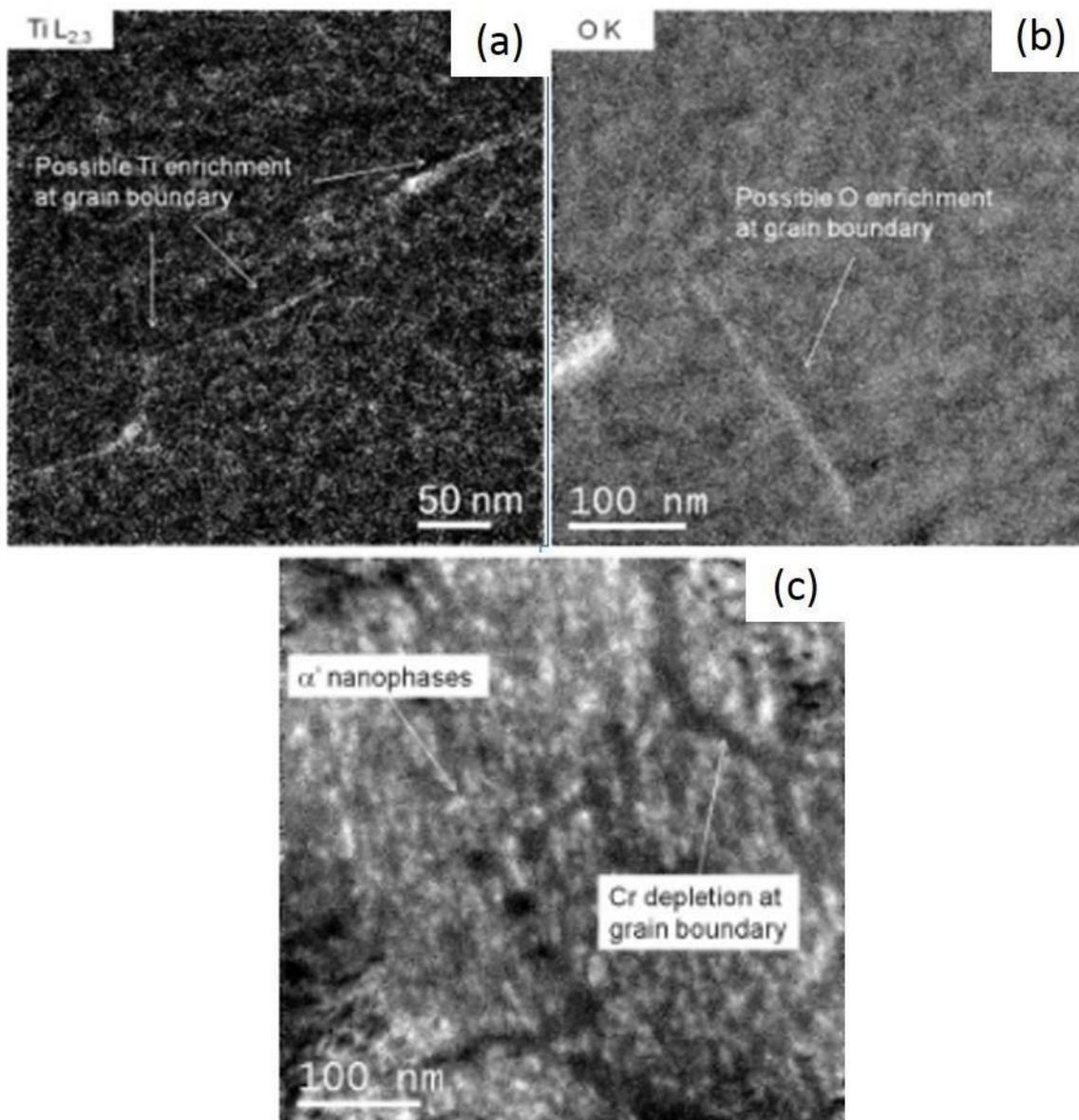


Figure 22 : Ségrégation de titane (a) et d'oxygène (b) et déplétion en chrome (c) aux joints de grain après irradiation à 50 dpa à 412°C [59].

- **Effet kirkendall inverse** : Les défauts ponctuels créés par irradiation (lacunes et interstitiels) tendent à migrer vers les puits de défauts. Ces puits sont notamment les joints de grains ou les dislocations. La migration de ces défauts ponctuels vers les puits de défauts engendre un flux de défauts vers ces puits. En effet, les défauts s'éliminant sur les puits, leur concentration, à proximité des puits, est inférieure à la concentration moyenne. Un gradient de concentration et par conséquent un flux de défauts ponctuels se créent ainsi à proximité de ces puits. Dans le cas de la diffusion des lacunes dans un

alliage A-B sous irradiation, le flux de lacunes  $J_v$  vers les puits engendre un flux d'atomes A et B ( $J_A + J_B$ ) de même norme que  $J_v$  mais de sens opposé. C'est l'effet Kirkendall inverse [63]. Dans le cas où les atomes A et B ont le même coefficient de diffusion via le mécanisme lacunaire (respectivement  $D_A$  et  $D_B$ ), la composition de l'alliage ne va pas être modifiée à proximité des puits. Cependant, dans le cas où les atomes A et B n'ont pas le même coefficient de diffusion, la norme des flux  $J_A$  et  $J_B$  ne sera plus égale. Ainsi, l'espèce, qui diffuse plus rapidement avec les lacunes, remonte le gradient de concentration de lacunes et est appauvrie au niveau du puits comme l'illustre la figure 22b. L'effet Kirkendall inverse a lieu, aussi, pour les interstitiels. Dans ce cas, le flux d'interstitiels et les flux d'atomes sont dans le même sens. L'espèce dont le coefficient de diffusion est le plus élevé diffuse plus rapidement vers le puits de défauts et s'enrichit. La figure 22a explique schématiquement l'effet Kirkendall inverse dans le cas du mécanisme interstitiel.

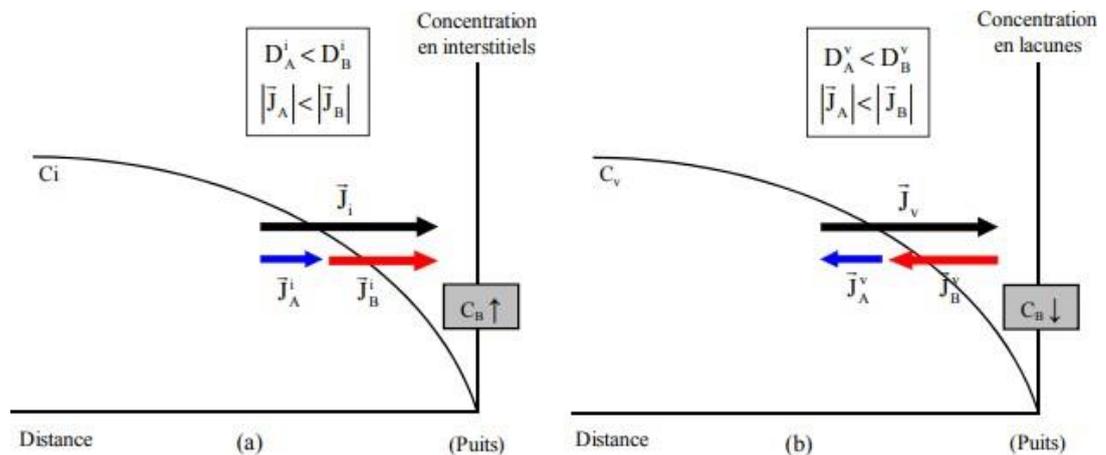


Figure 23 : Représentation schématique de l'effet Kirkendall inverse, (a) mécanisme interstitiel, (b) mécanisme lacunaire.  $J_A$  et  $J_B$  sont les flux d'atomes A et B respectivement.  $C_B$  est la concentration en solutés B [63].

Dans [64], il a été montré que le chrome a un coefficient de diffusion très élevé (par rapport au fer et au nickel). Il diffuse donc plus rapidement avec les lacunes en sursaturation créées par l'irradiation, d'où un appauvrissement en Cr au niveau des joints de grains.

De nombreuses études ont été menées sur le comportement des joints de grains sous irradiation. Les études de Was et al. [65] et Wharry et al. [66] soulignent la présence d'enrichissement en chrome aux joints de grains dans les alliages ferritiques/martensitiques.

Cet enrichissement dépend principalement de la concentration en Cr et des températures d'irradiation. Ils ont constaté que les joints de grains sont enrichis en Cr à 400°C dans l'alliage T91 ayant 9% de Cr, alors qu'ils sont dépletés de Cr à 500°C dans les alliages HT9 et HCM12A, les deux ayant 12% Cr, après une irradiation aux protons de 2,0 MeV. Cela a été attribué à la domination du mécanisme de ségrégation lacunaire à hautes températures, et à un mécanisme interstitiel pour les températures basses [67]. La figure 23 regroupe les différents résultats trouvés dans la littérature sur le comportement des joints de grains sous irradiations [66].

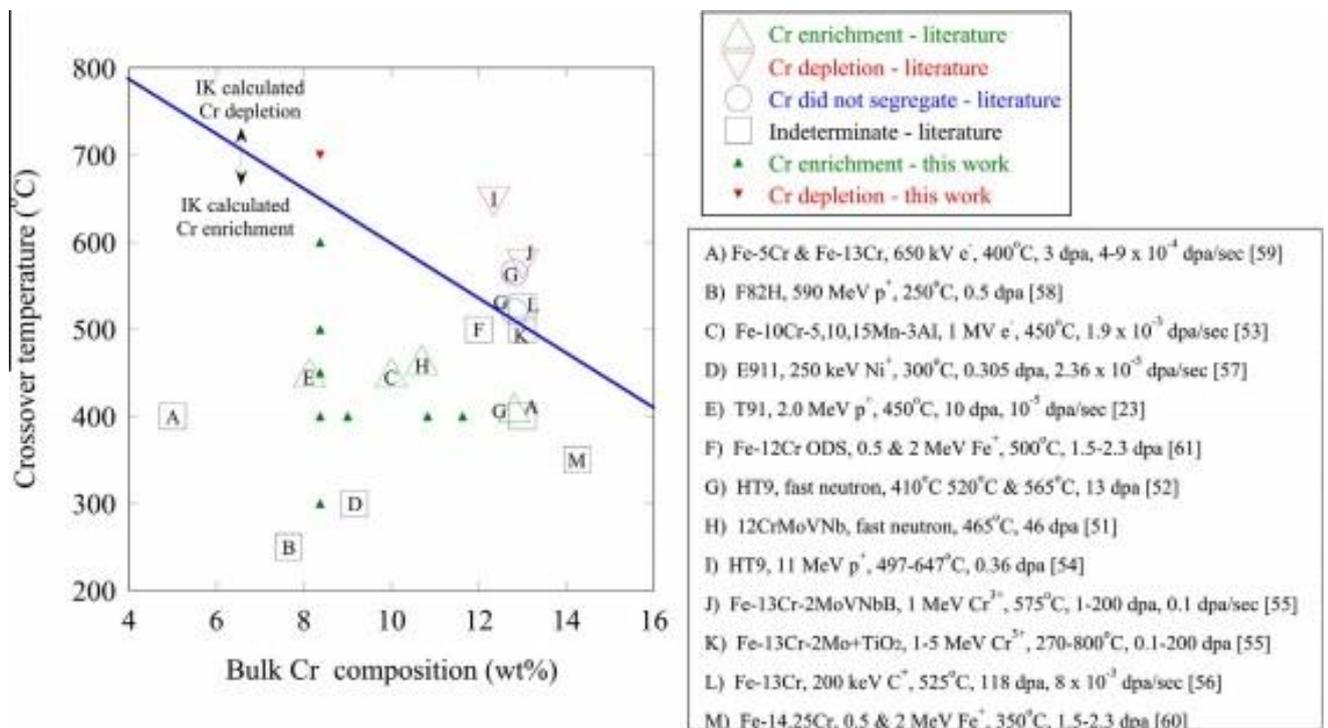


Figure 24 : Bilan de données de la littérature sur le comportement des joints de grains sous irradiation [66].

Dans le cas des irradiations neutroniques, une étude fine, faite par Toloczko et al [68], menée par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie, démontre que les joints de grains sont appauvris en Cr dans de l'acier MA957 irradié à 110 dpa à 412°C, en accord avec les travaux de Ribis [59]. Cependant, dans [69], les résultats de la sonde atomique tomographique (SAT) n'ont pas mis en évidence de déplétion en Cr à cette température et indiquent même un enrichissement en Cr au niveau de joints de grains à plus haute température.

De nombreux travaux se sont intéressés au comportement des joints de grains. Des résultats variés et antagonistes sont mis en évidence dans la littérature, notamment sous irradiation. Dans certains cas, les joints de grains sont appauvris en Cr, alors que dans d'autres, un enrichissement en Cr a été observé. Cela s'explique par le fait que les matériaux étudiés et les conditions d'irradiation sont différents. Ce point reste à clarifier pour nos nuances ODS et il sera, donc, abordé pendant la thèse.

#### 4. Démixtion $\alpha$ - $\alpha'$

Une autre évolution, qui participe à la dégradation du comportement mécanique (fragilisation) des aciers ODS, est la formation d'une phase fragilisante  $\alpha'$  (c'est une phase riche en chrome (de 60 à 90%)) [70]. Cette phase provient de la séparation ou démixtion des phases  $\alpha$  -  $\alpha'$ . Les deux mécanismes de démixtion Fe-Cr sont la précipitation classique par germination et croissance et la décomposition spinodale, schématisés sur la figure 24.

- **La décomposition par germination et croissance ou précipitation** : les précipités de  $\alpha'$  dispersés dans la matrice  $\alpha$ , germent directement à leur composition d'équilibre et croissent en absorbant les éléments environnants. Les interfaces chimiques entre  $\alpha'$  et  $\alpha$  sont donc nettes et les précipités sont cohérents avec la matrice.
- **La décomposition spinodale** : des fluctuations de composition apparaissent, qui donnent lieu à un enrichissement progressif de zones  $\alpha'$  en chrome et  $\alpha$  en fer. D'un point de vue microstructural, les phases  $\alpha'$  et  $\alpha$  forment des réseaux interconnectés dont les interfaces sont progressives.

Cependant, quel que soit le mécanisme de décomposition de la ferrite, la morphologie de  $\alpha'$  et  $\alpha$  devient identique lorsque le système tend vers l'équilibre, avec respectivement des concentrations égales aux limites de solubilité du fer dans le chrome et du chrome dans le fer.

Dans le cas d'un mécanisme de germination et croissance classique, où la croissance est régie par la diffusion, le diamètre de la phase étudiée (la phase  $\alpha'$  dans ce cas) évolue théoriquement suivant une équation de type  $\varphi(t) \sim t^a$ , où  $a = 0,5$  est une constante. Dans le cas de la décomposition spinodale de la ferrite entre 300°C et 400°C, la longueur d'onde  $\lambda$  évolue en accord avec cette théorie, avec un exposant de temps  $a = 0,2$ . Les mesures expérimentales, principalement effectuées par SAT, confirment que l'évolution de  $\lambda$  est décrite par l'équation indiquée ci-dessus, pour des valeurs de  $a$  comprises entre 0,15 et 0,2. La démixtion de la ferrite par décomposition spinodale est donc un mécanisme thermiquement activé qui suit une loi

d'Arrhenius, compte tenu du fait que l'exposant de temps  $a$  est constant. L'énergie d'activation  $Q$  déterminée pour ce mécanisme est environ égale à  $240 \pm 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ce qui est en cohérence avec l'énergie d'activation de la diffusion du chrome dans le fer (qui varie entre 214 et 240  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) [70-72].

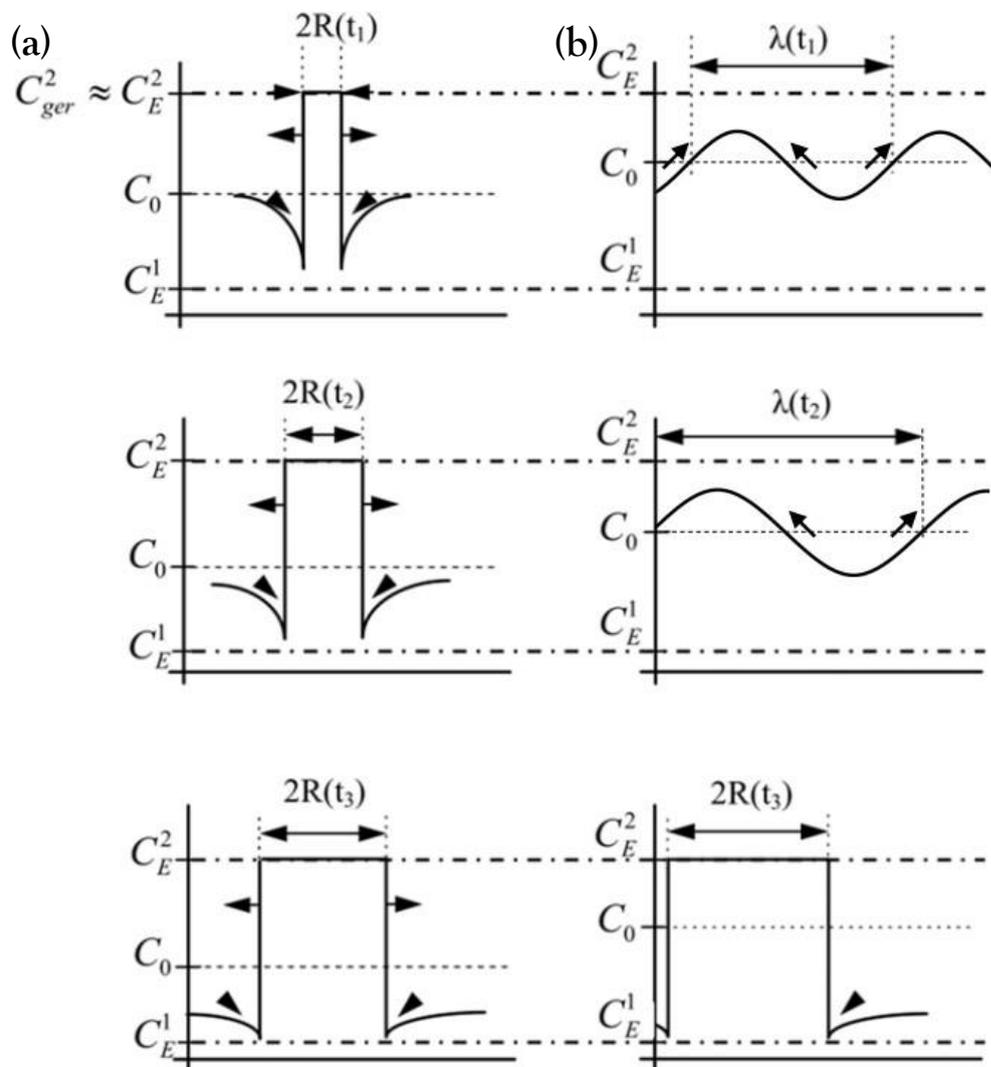
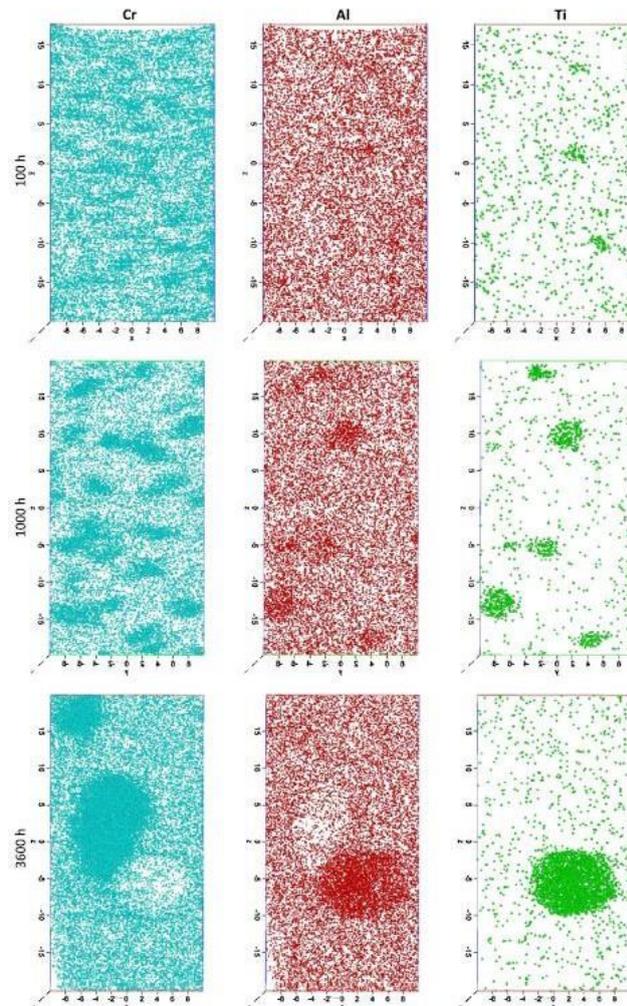


Figure 25 : Formation de précipités par un mécanisme de germination et croissance (a) ou par décomposition spinodale (b).  $C_0$  : la composition initiale de la phase 1,  $C_1^E$  et  $C_2^E$  sont les compositions d'équilibre de la phase 1 et de la phase 2.  $R$  est le rayon des germes puis des précipités et  $\lambda$  est la longueur d'onde des fluctuations [72].

Cette phase  $\alpha'$  peut se former après un vieillissement thermique dans les aciers ODS. Capdevila et al. [74-76] ont ainsi mis en évidence la formation de cette phase dans l'acier PM2000 (18,6Cr-5,5Al-0,54Ti-0,39Y) après un traitement thermique à 475°C pendant 100 h. Il

a été montré que la taille des précipités  $\alpha'$  augmente avec la température et avec la durée du vieillissement contrairement à la densité qui diminue avec la durée de traitement thermique comme l'illustre la figure 25 [75]. De plus, ils ont montré aussi l'effet durcissant de la phase  $\alpha'$  qui se traduit par une augmentation de la dureté Vickers et une augmentation de la limite d'élasticité avec la durée du vieillissement.



**Figure 26 : Evolution de la phase  $\alpha'$  en fonction de la durée du vieillissement thermique [75].**

Dans la thèse de Rouffié [76], la phase  $\alpha'$  a également été observée dans la nuance J27 (14% Cr) après vieillissement thermique à 400°C pendant 5000 et 10000 heures. Il en ressort que les effets de durcissement de cette phase sont éventuellement plus marqués pour la durée de 5000 heures que ceux qui ont été observés pour une durée de 10000 heures. De plus, il a été constaté que le nombre de précipités augmente avec la durée de vieillissement mais la taille reste stable à environ 1,7 nm.

Cette phase peut également se former par décomposition spinodale comme le montre la figure 26 dans le cas d'un acier Fe-Cr. Dans [77], la phase  $\alpha'$  a été observée dans l'acier Fe-35%Cr après vieillissement thermique à 773K (480°C) pendant 500 heures. De plus, Il en ressort que les effets de durcissement de cette phase augmentent avec la teneur en %Cr, comme l'illustre la figure 26. Par contre à notre connaissance, la décomposition spinodale n'a pas été montrée dans le cas des ODS.

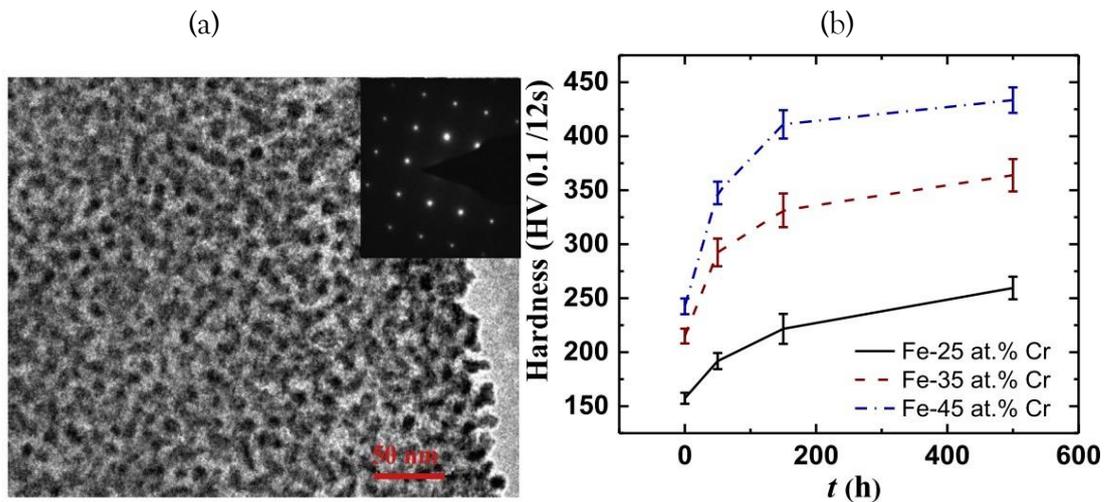


Figure 27 : (a) Formation de la phase  $\alpha'$  par décomposition spinodale dans l'alliage Fe-35Cr vieilli à 480°C pendant 500 heures, (b) Augmentation de la dureté avec la teneur en Cr (les alliages sont vieillis à 480°C) [76].

Enfin, après irradiation neutronique, les données sont plus larges. Dans [59], la phase  $\alpha'$  est apparue dans le MA957 irradié à 50 dpa à 412°C (figure 21c), et sa taille est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La formation de la phase  $\alpha'$  a lieu à des températures encore plus basses sous irradiation en raison de l'enrichissement local des atomes de Cr résultant des dommages causés par le déplacement et de la diffusion accélérée cinétiquement par l'irradiation [77,78]. Mathon et al. [78] ont montré la formation de la phase  $\alpha'$  dans des alliages modèles Fe-Cr à des températures aussi basses que 250°C sous irradiation aux neutrons, lorsque la teneur en Cr est supérieure à 8%. De même, il a été mis en évidence la précipitation de cette phase dans des alliages Fe-Cr-Al ayant 10-22% de Cr aux températures comprises entre 320°C et 382°C [79- 81]. Dans les alliages structurels, tels que HT9, Anderoglu et al. [82] ont également signalé la formation de la phase  $\alpha'$  à des températures comprises entre 440°C et 466°C après irradiation

aux neutrons. Il en ressort que la formation de la phase  $\alpha'$  est étroitement liée aux conditions d'irradiation (température, dose).

Concernant la démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$  après irradiation aux ions, très peu d'études sont en revanche disponibles pour les aciers ODS. Dans [83], les auteurs semblent indiquer qu'aucune phase n'a été observée après une irradiation aux ions de  $10^{-4}$  dpa/sec à 300°C.

**A l'heure actuelle, peu de données ont ainsi été obtenues sur la cinétique de formation de la phase  $\alpha'$  dans les aciers ODS (lors de vieillissement ou sous irradiation) et son effet sur le comportement de ces aciers. La thèse visera donc à apporter des éléments de réponse sur ces questions.**

### III. SYNTHÈSE DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les aciers ODS sont des candidats prometteurs pour le gainage combustible des réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération car ils possèdent d'excellentes propriétés mécaniques à haute température (en fluage et en traction), ceci grâce à la présence des nanoparticules d'oxydes très stables en température.

Cependant, l'irradiation induit des modifications microscopiques importantes dans la structure de ces matériaux : précipitation de nouvelles phases, formation de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) et d'amas de défauts (boucles de dislocation, cavités), démixtion de phases  $\alpha-\alpha'$ , ségrégation ou déplétion de Cr aux joints de grains.... Ces modifications microstructurales impactent considérablement les propriétés mécaniques de ces aciers et pourraient dégrader notamment la résistance à la déformation en fluage et la résistance au gonflement. Malgré les nombreuses études sur ces phénomènes, en particulier la démixtion de phases  $\alpha-\alpha'$  et la déplétion ou ségrégation aux joints de grains, aucune tendance claire ne se dégage de la littérature. Des comportements sous irradiation des joints de grains très différents sont, en effet, mis en évidence selon les conditions d'irradiation et le matériau investigué. De plus, les caractérisations dans la littérature ont mis en évidence une fragilisation significative des nuances ODS à des fortes teneurs en chrome (14 et 20%) après un vieillissement thermique pendant de longues durées (5000 et 10000 heures). Cette fragilisation est due à la formation de la phase durcissante  $\alpha'$ . Cependant, les données portant sur la démixtion des phases  $\alpha-\alpha'$  sous irradiation aux ions et aux neutrons sont très peu nombreuses.

## Références

- [1] Y. De Carlan, J. Henry, H. Burlet et A. Grosman, Les matériaux métalliques, une des clés de la 4ème génération, Clefs CEA : Systèmes nucléaires du futur - Génération IV, vol. 55, pp. 11-16, 2007.
- [2] Tim Abram, Sue Ion, Generation IV nuclear power: a review of the state of the science, Energy Policy, vol. 36, pp. 4323-4330.
- [3] Monographie de la Direction à l'Energie Nucléaire, CEA Saclay et les Editions du moniteur, Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium, 2014.
- [4] M.L. Lescoat, Etude du comportement des nano-renforts des matériaux ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sous irradiation : Approche analytique par des irradiations aux ions, thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2012.
- [5] P. Yvon, F. Carré, Structural materials challenges for advanced reactor systems, Journal of Nuclear Materials, vol. 385, pp.217-222, 2009.
- [6] M. Couvrat, Fabrication d'aciers ODS à haute performance : relation procédé microstructure propriétés mécaniques, thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2013.
- [7] Y. De Carlan, Les alliages ODS pour les structures sous irradiation, Clefs CEA, vol. 59, pp. 31- 34, 2010.
- [8] S. Ukai, Development of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels for SFR Core Application, Journal of Nuclear Science and Technology, vol. 34, pp 256-263, 2012.
- [9] Ch.Ch. Eiselt, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, H.R.Z. Sandimb, A.F. Padilhac, D. Raabe, High-resolution transmission electron microscopy and electron backscatter diffraction in nanoscaled ferritic and ferritic-martensitic oxide dispersion strengthened-steels, Journal of Nuclear Materials, vol. 285, pp. 231-235, 2009.
- [10] M. Praud, Plasticité d'alliages renforcés par nanoprécipitation, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse 3, 2013.
- [11] H. Zhang, Y. Huang, H. Ning, C.A. Williams, A.J. London, K. Dawson, Z. Hong, M.J. Gorley, C.R.M. Grovenor, G.J. Tatlock, S.G. Roberts, M.J. Reece, H. Yan, P.S. Grant,

Processing and microstructure characterization of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr-0.4Ti-0.25Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ferritic steels fabricated by spark plasma sintering, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 464, pp.61-68, 2015.

[12] P. Cunat, *Aciers inoxydables Critères de choix et structure*, Techniques de l'ingénieur, vol. 33, n° %1M4 540, p. 18, 2000.

[13] C.C. Eiselt, H. Schendzielorz, A. Seubert, B. Hary, Y. De Carlan, P. Diano, B. Perrin, D. Cedat, ODS materials for high temperature application in advanced nuclear systems, *Nuclear Materials and Energy*, vol.9, pp22-28, 2016.

[14] N. Sallez, P. Donnadiou, Y. Bréchet, M. Blat-Yrieix, *Recristallisation des aciers ODS ferritiques : de la caractérisation multi-échelle à la modélisation*, SF2M, 2015.

[15] M. Dadé, *Plasticité d'alliages nanorenforcés pour le gainage combustible des réacteurs de 4ème génération: compréhension et modélisation de l'influence des différents paramètres microstructuraux sur le comportement d'alliages modèles*, thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2015.

[16] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq, Y. de Carlan, Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 384, pp. 115-118, 2009.

[17] C. Cayron, A. Montani, D. Venet et Y. De Carlan, Identification of new phases in annealed Fe-18CrWTi ODS powder, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 399, pp. 219-224, 2010.

[18] M.J. Alinger, G.R. Odette et D.T. Hoelzer, On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys, *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 392-406, 2009.

[19] A.J. London, S. Santra, S. Amirthapandian, B.K. Panigrahi, R.M. Sarguna, S. Balaji, R. Vijay, C.S. Sundar, S. Lozano-Perez, C.R.M. Grovenor, Effect of Ti and Cr on dispersion structure and composition of ODS, *Acta Materialia*, vol.95, pp.223-233, 2015.

[20] H. Sakasegawa, F. Legendre, L. Boulanger, M. Brocq, L. Chaffron, T. Cozzika, J. Malaplate, J. Henry, Y. de Carlan, Stability of non-stoichiometric clusters in the MA957 ODS ferritic alloy, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 417, pp. 229-232, 2011.

- [21] S. Zhong, T. Baudin, J. Ribis, M.H. Mathon, The effect of Ti/Y ratio on the recrystallization of Fe-14Cr ODS alloys, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 452, pp.359-363, 2014.
- [22] M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, New insights into the structure of ODS particles in the ODS-Eurofer alloy, *Journal of Nuclear Materials*, vol.385-388, pp.553-556, 2009.
- [23] J. Ribis et Y. De Carlan, Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials, *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 238-252, 2012.
- [24] J. Ribis, M.-L. Lescoat, S.Y. Zhong, M.-H. Mathon, Y. de Carlan, Influence of the low interfacial density energy on the coarsening resistivity of the nano-oxide particles in Ti added ODS material, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 442, pp. 101-105, 2013.
- [25] P. Hosemann, H.T. Thau, A.L. Johnson, S.A. Maloy and N. Li, Corrosion of ODS steels in lead bismuth eutectic, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, pp. 246-253, 2008.
- [26] B.A. Pint and I.G. Wright, Long-term high temperature oxidation behavior of ODS ferritics, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 307-311, pp. 763-768, 2002.
- [27] J.S. Lee, C.H. Jang, I.S. Kim, A. Kimura, Embrittlement and hardening during thermal aging of high ODS alloys, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 367-370, pp. 229-233, 2007.
- [28] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida, M. Fujiwara, Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 204, .pp. 65-73, 1993.
- [29] M. Ratti, D. Leuvrey, M. H. Mathon, Y. de Carlan, Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 386-388, pp.540-543, 2009.
- [30] R.L. Klueh, P.J. Maziasz, I.S. Kim, L. Heartherly, 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*, vol. 307-311, pp. 773-777, 2002.

- [31] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita, Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 329-333, pp. 372-376, 2004.
- [32] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metallurgical Transactions*, vol. 1, pp. 2943-2951, 1970.
- [33] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.W. Kim, T. Kaito, M. Inoue and H. Kitazawa, A new method for the quantitative analysis of the scale and composition of nanosized oxide in 9Cr-ODS steel, *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 5571-5581, 2009.
- [34] S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka, T. Narita, M. Fujiwara, T. Kobayashi, Production and properties of nano-scale oxide dispersion strengthened (ODS) 9Cr martensitic steel claddings, *ISIJ International*, vol. 43, pp. 2038-2045, 2003.
- [35] A. Kimura, R. Kasada, N. Iwata, H. Kishimoto, C.H. Zhang, J. Isselin, P. Dou, J.H. Lee, N. Muthukumar, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, T.F. Abe, Development of Al added high-Cr ODS steels for fuel cladding of next generation nuclear systems, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 417, pp. 176-179, 2011.
- [36] M. Durand-Charre, *La microstructure des aciers et des fontes, génèse et interprétation*, EDP Science, 2003.
- [37] P. Guyot, Hardening by ordered coherent precipitates related to the statistical theory, *Philosophical Magazine*, vol. 24-190, pp. 987-993, 1971.
- [38] S. Dubiez-Le-Goff, *Comportement et endommagement d'un superalliage élaboré par CIC*, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des Mines de Paris, 2003.
- [39] A. Steckmeyer, *Caractérisation et modélisation du comportement mécanique à haute température des aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxydes*, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [40] F. Humphreys et P. Hirsh, Work hardening and recovery of dispersion hardened alloys, *Philosophical Magazine*, vol. 34-3, pp. 373-390, 1976.
- [41] B. Reppich, On the attractive particle-dislocation interaction in dispersion-strengthened material, *Acta Materialia*, vol. 46, pp.61-67, 1998.

- [42] V. Nardone et J. Tien, Pinning of dislocations on the departure side of strengthening dispersoids, *Scripta Metallurgica*, vol. 17, pp. 497-470, 1983.
- [43] L.M. Brown et R.K. Ham, *Strengthening Methods in crystals*, Elsevier, 1971.
- [44] R.S.W. Shewfelt et L.M. Brown, High-temperature strength of dispersion-hardened single crystals II. Theory, *Philosophical Magazine*, vol. 35-4, pp. 945-962, 1977.
- [45] P. Lagneborg, Bypassing of dislocations past particles by a climb mechanism, *Scripta Metallurgica*, vol. 7, pp. 605-614, 1973.
- [46] D. Srolovitz, R. Petkovic-Luton et M.J. Luton, On dislocation-incoherent particle interactions at high temperatures, *Scripta Metallurgica*, vol. 16, pp. 1401-1406, 1982.
- [47] J. Rösler et E. Arzt, A new model-based creep equation for dispersion strengthened materials, *Acta Materialia*, vol. 38, pp. 671-683, 1990.
- [48] Y. Ijiri, N. Oono, S. Ukai, S. Ohtsuka, T. Kaito, Y. Matsukawa, Oxide particle-dislocation interaction in 9Cr-ODS steel, *Nuclear Materials and Energy*, vol. 9, pp. 378-382, 2016.
- [49] J. Rösler et E. Arzt, The kinetics of dislocation climb over hard particles—I. Climb without attractive particle-dislocation interaction, *Acta Metallurgica*, vol. 36, pp.1043-1051, 1988.
- [50] B.G. Clark, I.M. Robertson, L.M. Dougherty, D.C. Ahn, High-temperature dislocation-precipitate interactions in Al alloys: An in situ transmission electron microscopy deformation study, *Journal of Materials Research*, vol. 20, pp.1792-1801, 2005.
- [51] Louissette Priester, *Joint de grain et plasticité*, Ed. Lavoisier.
- [52] J.-P. Couzinié, B. Décamps, L. Priester, *Le joint de grain réel : effets mécaniques*, Techniques de l'ingénieur M4013, 2012.
- [53] A. Aitkaliyeva, L. He, H. Wen, B. Miller, X.M. Bai, T. Allen, Irradiation effects in generation IV nuclear reactor materials, in *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*, pp.253-283, 2017.
- [54] M. Klimenkov, R. Lindau, U. Jäntschi, A. Möslang, Effect of irradiation temperature on microstructure of ferritic-martensitic ODS steel, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 493, pp.426-436, 2017.

- [55] M. Kolluri, P.D. Edmondson, N.V. Luzginova, F.A.v.d. Berg, A structure–property correlation study of neutron irradiation induced damage in EU batch of ODS Eurofer97 steel, *Materials Science and Engineering A*, vol. 597, pp111-116, 2014.
- [56] A. Battacharya, Ion irradiation effects on high purity bcc Fe and model FeCr alloys, thèse de doctorat, Université Paris 11, 2014.
- [57] S. Yamashita, S. Ohtsuka, N. Akasaka, S. Ukai et S. Ohnuki, Formation of nanoscale complex oxide particles in mechanically alloyed ferritic steel, *Philosophical Magazine Letters*, vol. 84, pp.525-529, 2004.
- [58] E. Aydogan, N. Almirall, G.R. Odette, S.A. Maloy, O. Anderoglu, L. Shao, J.G. Gigax, L. Price, D. Chen, T. Chen, F.A. Garner, Y. Wu, P. Wells, J.J. Lewandowski, D.T. Hoelzer, Stability of nanosized oxides in ferrite under extremely high dose self-ion irradiations, vol. 486, pp 86-95, 2017.
- [59] J. Ribis, Structural and chemical matrix evolution following neutron irradiation in a MA957 oxide dispersion strengthened material, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 434, pp. 178- 188, 2013.
- [60] I. Monnet, P. Dubuisson, Y. Serruys, M.O. Ruault, O. Kaïtasov, B. Jouffrey, Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 335, pp. 311-321, 2004.
- [61] P. Dubuisson, D. Gilbon, J.L. Seran, Microstructural evolution of ferritic-martensitic steels irradiated in the fast breeder reactor Phénix, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 205, pp. 178-189, 1993.
- [62] S.J. Rothman, L.J. Nowocki, G.E. Murch, Self-diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni alloys, *Journal of Physique F: Metal Physics*, Vol. 10, pp. 383-398, 1980.
- [63] N. Nita, R. Schaeublin, M. Victoria, Impact of irradiation on the microstructure of nanocrystalline materials, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 329-333, pp. 953-957, 2004.
- [64] R.M. Fisher, E.J. Dulis, K.G. Carroll, Identification of the precipitate accompanying 885°F embrittlement in chromium steels, *Transactions of the AIME*, vol. 197, pp. 690-695, 1953.

- [65] G.S. Was, J.P. Wharry, B. Frisbie, B.D. Wirth, D. Morgan, J.D. Tucker, T.R. Allen, Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic-martensitic alloys, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 411, pp. 41-50, 2011.
- [66] J.P. Wharry, G.S. Was, The mechanism of radiation-induced segregation in ferritic-martensitic alloys, *Acta Materialia*, vol. 65, pp. 42-55, 2014.
- [67] J.P. Wharry, Z. Jiao, G.S. Was, Application of the inverse Kirkendall model of radiation-induced segregation to ferritic-martensitic alloys, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 425, pp. 117-124, 2012.
- [68] M.B. Toloczko, A.G. Certain, P. Hosemann, N. Bailey, Update on effect of irradiation on microstructure and tensile properties of MA957, *The Fuel Cycle R&D Initiative* (2013).
- [69] N.A. Bailey, E. Stergar, M. Toloczko, P. Hosemann, Atom probe tomography analysis of high dose MA957 at selected irradiation temperatures, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 459, pp. 225-234, 2015.
- [70] J. W. Cahn, Spinodal Decomposition, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 242, pp. 166-180, 1968.
- [71] S. Novy, Mécanisme de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austéno-ferritiques, thèse de doctorat, Université de Rouen, 2009.
- [72] C. Capdevila, M.K. Miller, I. Toda, J. Chao, Influence of the phase  $\alpha$ - $\alpha'$  separation on tensile properties of Fe-base ODS PM2000 alloy, *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, pp. 7931-7938, 2010.
- [73] J. Chao, C. Capdevila, M. Serrano, A. Garcia-Junceda, J.A. Jimenez, M.K. Miller, Effect of  $\alpha$ - $\alpha'$  separation on notch impact behavior of oxide dispersion strengthened, *Materials & Design*, vol. 53, pp.1037-1046, 2014.
- [74] C. Capdevila, M.K. Miller, J. Chao, Phase separation kinetics in Fe-Cr-Al alloy, *Acta Materialia*, vol. 60, pp.4673-4684, 2012.
- [75] A. L. Rouffié, Compréhension et modélisation de la rupture fragile des aciers renforcés par nano-précipitation - effets de texture, de vieillissement et de composition, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.

- [76] Z. Yan, Y. Li, X. Zhou, Y. Zhang, R. Hu, Evolution of nanoscale Cr-rich phase in a Fe-35 at.% Cr alloy during isothermal aging, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 725, pp. 1035-1043, 2017.
- [77] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, On the  $\alpha$ - $\alpha'$  miscibility gap of Fe-Cr alloys, *Scripta Materialia*, vol. 59, pp. 1193-1196, 2008.
- [78] M.H. Mathon, Y. De Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, A. Alamo, C.H. de Novion, A SANS investigation of the irradiation-enhanced  $\alpha$ - $\alpha'$  phases separation in 7-12 Cr martensitic steels, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 312, pp. 236-248, 2003.
- [79] K.G. Field, K.C. Littrell, S.A. Briggs, Precipitation of  $\alpha'$  in neutron irradiated commercial FeCrAl alloys, *Scripta Materialia*, vol. 142, pp. 41-45, 2018.
- [80] P.D. Edmondson, S.A. Briggs, Y. Yamamoto, R.H. Howard, K. Sridharan, K.A. Terrani, K.G. Field, Irradiation-enhanced  $\alpha'$  precipitation in model FeCrAl alloys, *Scripta Materialia*, vol. 116, pp. 112-116, 2016.
- [81] S.A. Briggs, P.D. Edmondson, K.C. Littrell, Y. Yamamoto, R.H. Howard, C.R. Daily, K.A. Terrani, K. Sridharan, K.G. Field, A combined APT and SANS investigation of  $\alpha'$  phase precipitation in neutron-irradiated model FeCrAl alloys, *Acta Materialia*, vol. 129, pp. 217-228, 2017.
- [82] O. Anderoglu, J.V. den Bosch, P. Hosemann, E. Stergar, B.H. Sencer, D. Bhattacharyya, R. Dickerson, P. Dickerson, M. Harti, S.A. Maloy, Phase stability of an HT-9 duct irradiated in FFTF, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 430, pp. 194-204, 2012.
- [83] E. Aydogan, E. Martinez, K. March, O. El-Atwani, D.L. Krumwiede, P. Hosemann, T. Saleh & S.A. Maloy,  $\alpha'$  formation kinetics and radiation induced segregation in neutron irradiated 14YWT nanostructured ferritic alloys, *Scientific reports*, vol. 9, 2019.



## **CHAPITRE 2 : OBJECTIFS, DEMARCHE DE LA THESE ET MOYENS MIS EN ŒUVRE**

*Ce chapitre propose une présentation des objectifs, ainsi que de la démarche de la thèse. Il présente également les matériaux étudiés, notamment les caractéristiques et conditions d'élaboration ainsi que les motivations à l'origine du choix de ces alliages. Sont ensuite détaillées, toutes les techniques d'analyse des échantillons mises en œuvre pour caractériser la microstructure et le comportement mécanique de ces aciers.*

## I. OBJECTIFS ET DEMARCHE DE LA THESE

Comme présenté dans la revue bibliographique, un des phénomènes caractéristiques du comportement sous irradiation aux neutrons des aciers ODS est l'apparition de la phase  $\alpha'$ . Ainsi, ces travaux de thèse ont pour objectif d'apporter des éléments de réponse et de compréhension sur le phénomène de démixtion des phases  $\alpha-\alpha'$ , dans la matrice et aux joints de grains, sous vieillissement thermique, sous irradiation ionique et enfin sous irradiation aux neutrons.

L'irradiation neutronique, de par sa température et durée, peut être décrite comme un couplage entre effets balistiques et effets thermiques. Des études séparées de ces effets ont été menées afin de mieux caractériser l'impact de chaque. Afin de simuler les effets thermiques, des vieillissements ont été réalisés à 400, 450 et 500°C pendant différentes durées (de 1 jusqu'à 10000 heures) sur des matériaux ODS et non ODS à 9, 14 et 18% de Cr. Afin de simuler les dommages balistiques, des pastilles de 3 mm de diamètre ont été irradiées sur la plateforme JANNuS-Saclay (Joint Accelerator for Nano-Science and Nuclear Simulations) du CEA Saclay/SRMP, à 400°C, aux ions  $\text{Fe}^+$  de 500 KeV à un flux de  $3,5 \cdot 10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup> pendant  $\sim 2\text{h}30$  et  $\sim 5$  heures, ce qui conduit, à une dose de 40 et 80 dpa respectivement.

Les effets de différents facteurs à même de modifier la démixtion ont été étudiés, comme par exemple la teneur en Cr de l'alliage, la présence de nano-renforts, la température, la durée du vieillissement thermique, et enfin la dose et la température d'irradiation.

Le chapitre 3 propose une étude sur l'apparition de la phase  $\alpha'$  au sein de la matrice de différentes nuances d'aciers ODS. Cette étude repose sur des nuances de compositions chimiques différentes, à 9%Cr, à 14%Cr et 18%Cr, ODS et non ODS. La composition chimique et les procédés d'élaboration (modes de consolidation et traitements thermiques) de chacune des nuances sont présentés dans le tableau 1. Nous proposons donc de suivre la cinétique de précipitation de la phase  $\alpha'$  par vieillissement thermique : nos différentes nuances ont été vieilles à 400, 450 et à 500°C pendant différentes durées de vieillissement thermique, de 1 jusqu'à 10000 heures.

Le chapitre 4 propose une étude sur l'apparition de la phase  $\alpha'$  aux joints de grain sous vieillissement thermique. Différents types de joints de grains ont été considérés, notamment les joints de faible et forte désorientation.

Le chapitre 5 présente l'étude sur l'apparition de la phase  $\alpha'$  dans la matrice et aux joints de grains sous irradiation. Les irradiations à très fortes doses ont été réalisées sur la plateforme JANNuS sur quelques nuances ODS à 14 et 18% de Cr. Les effets des irradiations sur la précipitation de la phase  $\alpha'$  ont été analysés en détail aux doses de 40 et 80 dpa à 400°C. Ensuite, nous proposons une comparaison entre les microstructures  $\alpha'$  obtenues sous irradiation aux ions et sous irradiations aux neutrons.

Enfin, le chapitre 6 propose une étude de l'effet de l'apparition de la phase  $\alpha'$  sous vieillissement thermique sur le comportement mécanique d'aciers ODS et non ODS.

## II. MATERIAUX ETUDIÉS

Les matériaux étudiés dans cette thèse sont des alliages Fe-Cr non ODS et Fe-Cr ODS. Ils ont été principalement consolidés par compaction isostatique à chaud (CIC, comme présenté dans le chapitre 1), quelques nuances ayant toutefois été élaborées par filage ou extrusion à chaud. La température de consolidation lors de la CIC est la même qu'appliquée lors du filage, soit 1100°C. L'ensemble des données relatives à la composition chimique et aux procédés d'élaboration (modes de consolidation et traitements thermiques) de chacune des nuances est rassemblé dans le tableau 3.

Dans l'optique de comprendre le comportement de ce type de matériaux, ces différentes nuances ODS et non ODS, de 9, 14 et de 18% de chrome ont été vieilles à 400, 450 et à 500°C pendant différentes durées. Certaines nuances ont aussi été choisies pour être irradiées (voir tableau 3).

Tableau 3: Compositions chimiques et procédés d'élaboration des matériaux de l'étude.

Composition chimique	Code SRMA	Nom	Procédé d'élaboration	Vieillessement thermique	Irradiation aux ions
Fe-18Cr-1W-0,3Ti	N55	Fe-18Cr	co-broyage au LTMEX, CIC à 1100°C/2h	400°C, 450°C et 500°C pendant différentes durées (de 1 h jusqu'à 10000 h)	-
Fe-18Cr-1W-0,3Ti-0,56Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F20	Fe-18Cr-ODS filé	co-broyage à Plansee, extrusion à chaud (1100°C), laminage à 700°C jusqu'à 20% de déformation, recuit à 1050°C/1h	400°C, 450°C et 500°C pendant différentes durées (de 1 h jusqu'à 10000 h)	à 400°C à 40 et 80 dpa
Fe-18Cr-1W-0,3Ti-0,56Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N54	Fe-18Cr-ODS	co-broyage au LTMEX, CIC à 1100°C/2h	400°C, 450°C et 500°C pendant différentes durées (de 1 h jusqu'à 10000 h)	-
Fe-14Cr-1W	L23	Fe-14Cr	CIC à 1100°C/2h	400°C, 450°C et 500°C pendant différentes durées (de 1 h jusqu'à 10000 h)	à 400°C à 40 et 80 dpa
Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K05	Fe-14Cr-ODS	co-broyage au LTMEX, CIC à 1100°C/2h	400°C, 450°C et 500°C pendant différentes durées (de 1 h jusqu'à 10000 h)	à 400°C à 40 et 80 dpa

Le tableau 3 présente les différentes nuances qui ont servi aux travaux décrits dans la suite de ce manuscrit. Nos études reposent essentiellement sur les matériaux ayant différents teneurs en Cr. Ils sont nommés ci-après par « Fe-14Cr-ODS », pour une nuance renforcée à 14% de Cr (par exemple), et par « Fe-14Cr » pour une nuance non renforcée à 14% de Cr.

### III. MOYENS MIS EN ŒUVRE

Cette partie propose une brève présentation des accélérateurs expérimentaux utilisés pour les irradiations ainsi que des techniques de caractérisation (microstructurale et mécanique) employées dans cette thèse, que ce soit à l'échelle macroscopique ou à l'échelle microscopique.

#### 1. Technique d'irradiation

Les irradiations aux ions réalisées durant ce travail, ont été menées sur la plateforme JANNuS (Joint Accelerator for Nano-Science and Nuclear Simulations) du CEA Saclay/SRMP. L'installation comporte trois accélérateurs (3 MeV Pelletron (Epiméthée), 2,5 MeV Pelletron (Pandore) et 2,25 MeV tandem (Japet)) qui sont couplés à une chambre d'irradiation, comme le montre la Figure 28 [1, 2]. Dans cette étude, seul l'accélérateur Epiméthée a été utilisé. Pour chaque faisceau, une cellule contenant 7 cages de Faraday permet de mesurer et d'ajuster le courant. Ce courant,  $I$ , intégré sur la surface des cages,  $S$ , permet d'obtenir le flux d'ions ( $\Phi = I/(n.e.S)$  avec  $n$  l'état de charge des ions et  $e$  la charge élémentaire) et d'en déduire la dose reçue par les échantillons. Les échantillons ont été irradiés sous forme de lames minces de 3 mm de diamètre préparées par polissage électrolytique.

Le porte objet est placé dans une chambre où règne un vide d'une valeur de  $10^{-7} - 10^{-8}$  Torr dans les conditions normales de fonctionnement. Il dispose de plus d'un système de chauffage permettant d'irradier à des températures allant jusqu'à 800°C. La température des échantillons est contrôlée via plusieurs thermocouples positionnés sur le porte-objet ainsi que par une caméra thermique infra-rouge. Ceci permet de limiter l'échauffement du faisceau et de contrôler que l'irradiation se déroule à la température souhaitée. Les caractérisations ont été réalisées sur des échantillons déjà disponibles irradiés à 300 et 500°C ainsi que sur des échantillons irradiés à 400°C durant la thèse.

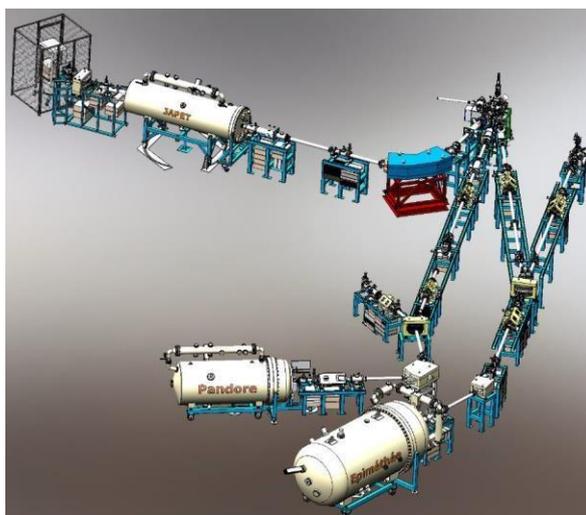


Figure 28 : Schéma de l'installation JANNuS-Saclay [2].

Les doses d'irradiation ont été calculées à l'aide du logiciel SRIM (Transport and Range of Ions in Matter). Les calculs sont basés sur une méthode statistique (Monte Carlo) : un projectile énergétique impacte la surface d'un solide et les trajectoires des projectiles et de tous les atomes déplacés (atomes de recul) dans le solide sont calculées. Le nombre de dpa (déplacements par atome) est déterminé à partir la formule suivante :  $dpa = (\phi \cdot t \cdot n(p) \cdot 1.10^8) / \rho$ , où  $\phi$  est le flux d'ions ( $cm^{-2}$ ),  $t$  : la durée d'irradiation (s),  $n(p)$  le nombre de lacunes créées à la profondeur de pénétration  $p$  de l'échantillon ( $\text{\AA}^{-1} \cdot ion^{-1}$ ) et  $\rho$  la densité atomique ( $at \cdot cm^{-3}$ , densité atomique  $\sim 8,5 \cdot 10^{22} at \cdot cm^{-3}$  pour des matrices ferritiques).

Dans notre cas, les irradiations ont été réalisées avec des ions fer. Les conditions d'irradiations seront détaillées dans le chapitre 5.

## 2. Techniques de caractérisations microstructurales

### 2.1. Mesure de pouvoir thermoélectrique (PTE)

Afin de suivre les évolutions de la microstructure et la cinétique de précipitation de la phase  $\alpha'$  dans nos aciers, des mesures de pouvoir thermoélectrique ont été réalisées sur des échantillons vieillis thermiquement à 400, 450 et 500°C à différentes durées (les dimensions des échantillons étudiés sont de  $2 \cdot 2 \cdot 12 \text{ mm}^3$ ).

Le PTE est défini comme étant le rapport entre la différence de potentiel thermoélectrique et celle de la température  $\Delta S = \Delta V / \Delta T$  (en  $\mu V / ^\circ C$ ). Quand une différence de température est appliquée au système, une différence de voltage est observée causée par un flux de porteurs de

charges qui diffusent des forts potentiels chimiques vers les potentiels chimiques moins élevés. La variation des mesures du coefficient de Seebeck peut être attribuée à un changement de microstructure dans le matériau. La mobilité des porteurs de charges peut être modifiée par la variation de composition chimique, la présence de précipités, de défauts ponctuels ou étendus [3]. La mesure du PTE nous donne donc, une indication d'un changement de microstructure. Cependant, il est difficile d'en attribuer avec certitude la provenance. Il est nécessaire pour cela de compléter l'étude avec une autre technique de caractérisation, comme des essais de calorimétrie différentielle à balayage qui seront présentés dans la section 3.2.2.

Le principe de la détermination pratique du PTE consiste à réaliser deux jonctions entre le métal A, constitué par l'échantillon, et le métal B qui sert de référence. L'une des jonctions est portée à la température T et l'autre à la température T+ $\Delta T$ . Une différence de potentiel est ainsi créée. Le pouvoir thermoélectrique  $\Delta S$  du métal par rapport au métal de référence B est alors noté  $\Delta S=S_A-S_B$ . Toute modification de la composition chimique ou de l'état métallurgique d'un des deux métaux (A ou B) peut ainsi engendrer une évolution de la différence de potentiel ( $V_2-V_1$ ), ce qui fait évoluer son PTE ( $S_A$  ou  $S_B$ ) [3].

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé l'appareil de marque TECHMETAL pour nos mesures du pouvoir thermoélectrique (PTE). Deux blocs de cuivre (référence B) sont maintenus l'un à la température de 15°C et l'autre à celle de 25°C, et l'échantillon est plaqué mécaniquement à ses extrémités sur chacun de ces blocs, comme le montre la figure 29.

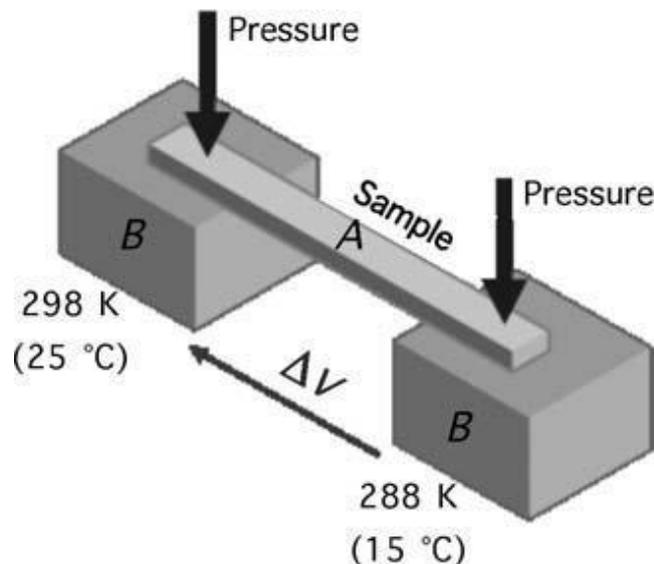


Figure 29 : Principe de mesure de pouvoir thermoélectrique [3].

## 2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Pour compléter les mesures PTE, la présence de la phase  $\alpha'$  après vieillissements à 400°C, 450°C et 500°C pendant 200, 500 et 1000 heures a été évaluée par des expériences de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les éprouvettes utilisées sont les mêmes que celles ayant servi à réaliser les mesures de PTE. Ces expériences consistent à réaliser deux cycles : un cycle de chauffage sur les éprouvettes de 20°C à 900°C avec une vitesse de 10°C/min et un cycle de refroidissement réalisé à la même vitesse 10°C/min. L'objectif de ces expériences est d'observer si un pic traduisant une remise en solution solide de la phase  $\alpha'$  se produit lors du chauffage. Les résultats de ces essais sont présentés dans le chapitre 3.

## 2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations de nos échantillons vieillis ou irradiés ont été réalisées par microscopie électronique en transmission au LA2M/SRMA. Deux microscopes, d'une tension d'accélération 200 kV, ont été utilisés :

- Un JEOL 2010F équipé d'un canon à émission de champ. Ce microscope a été utilisé pour faire l'imagerie haute résolution (MET-HR). Cette technique a été utilisée pour voir la structure des joints de grains (partie présentée en détails dans le chapitre 4) ainsi que l'interaction entre les dislocations et les particules d'oxydes (voir annexes). L'image de la structure cristalline formée est liée à l'interférence entre le faisceau d'électrons transmis et le faisceau diffracté. Les analyses des transformées de Fourier des images HR ont été réalisées via le logiciel *Digital Micrograph*,
- Un JEOL 2100 à source thermique LaB<sub>6</sub>, équipé d'un filtre en énergie GATAN. Ce microscope a été utilisé pour l'imagerie conventionnelle et aussi pour l'imagerie filtrée (EFTEM= Energy Filtered TEM). L'EFTEM est la technique centrale de cette étude. En effet, elle a été utilisée pour réaliser des cartographies chimiques qui ont été obtenues en filtrant le faisceau d'électrons et en ne sélectionnant que les électrons dont l'énergie correspond à l'ionisation qui nous intéresse (ionisation des couches M et L du Fe, Cr, Ti). Pour ce faire, nous avons utilisé deux méthodes :
  - La méthode des deux fenêtres : une carte « jumpRatio map » a été obtenue à partir de deux images filtrées (« pre et post-edge image »). L'algorithme est basé sur un calcul du rapport simple ; c'est-à-dire que le signal de l'image postérieure (post-edge) est divisé par le signal de l'image antérieure (pre-edge)

schématisé figure 30 (a) ci-dessous [4]. Le seuil de perte d'énergie du fer dans la région des faibles pertes d'énergie est de 54 eV ( $\text{Fe-M}_{2,3}$ ). La fenêtre pour l'acquisition pre-edge était positionnée à 44 eV et la fenêtre pour l'acquisition post-edge était positionnée à 60 eV. Pour le chrome, le seuil de perte d'énergie dans la région des faibles pertes d'énergie est de 42 eV ( $\text{Cr-M}_{2,3}$ ), la fenêtre pour l'acquisition pre-edge était positionnée à 32 eV et celle pour l'acquisition post-edge était positionnée à 48 eV.

- La méthode des trois fenêtres : une carte élémentaire (Elemental map) est obtenue à partir de trois fenêtres (pre-edge 1, pre-edge 2 et post-edge) [4], comme le montre la figure 30 (b).

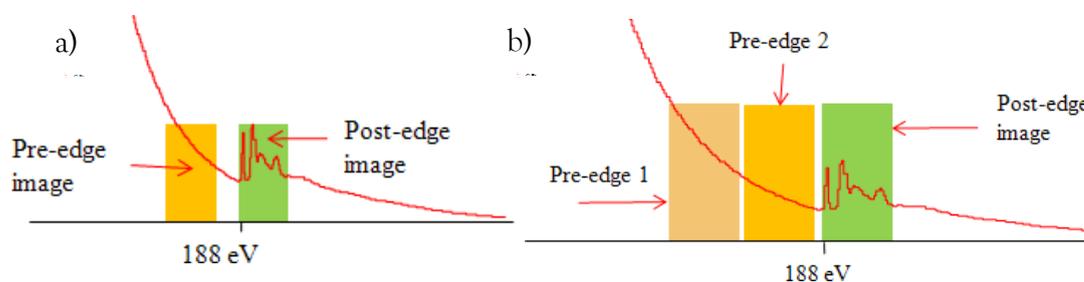


Figure 30 : Méthodes utilisées pour l'obtention des cartographies chimiques, (a) : méthode des deux fenêtres, (b) méthode des trois fenêtres.

Les échantillons observés au MET ont été préparés de deux façons. Pour certains, un polissage électrolytique au Tenupol Struers (solution de 90/10 éthanol absolu/acide perchlorique refroidie à  $-10^{\circ}\text{C}$ ) a été appliqué sur des lames minces sous forme de disques de 3 mm de diamètre, préalablement amincis mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ 80  $\mu\text{m}$ . Les conditions de polissage sont fixées par la machine : une tension de 30 V et une intensité de 170 mA. D'autres ont été obtenues à partir d'un faisceau d'ions focalisés au moyen d'un FIB (Focused Ion Beam) de marque FEI Hélios nanolab 650 au LA2M/SRMA. La figure 31 montre une lame FIB (collée sur un mur) prélevée dans un acier F20 (Fe-18Cr-ODS) vieilli à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant 5000 heures.

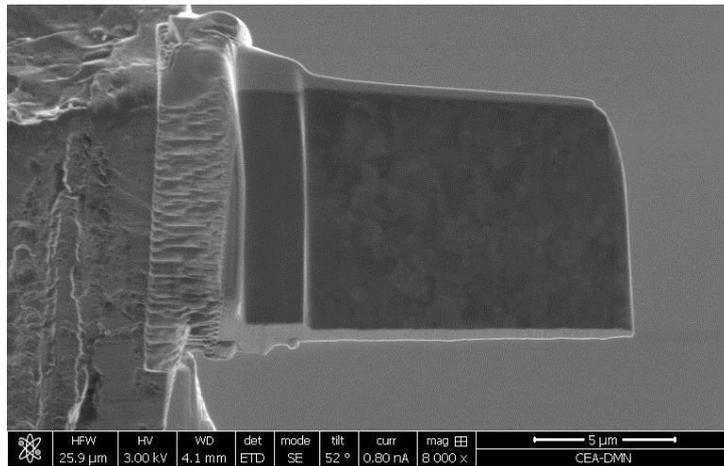
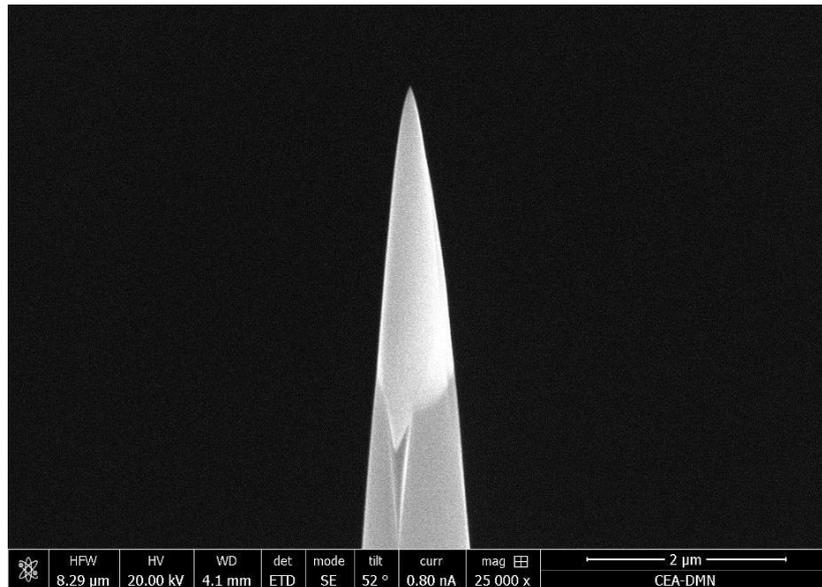


Figure 31 : Image d'une lame FIB prélevée dans un acier F20 (Fe-18Cr-ODS) vieilli à 450°C pendant 5000 heures.

#### 2.4. Sonde atomique tomographique (SAT)

Des caractérisations par sonde atomique tomographique (SAT) ont été réalisées au DMN/SEMI, afin de mieux décrire à l'échelle nanométrique la cinétique de précipitation de la phase  $\alpha'$  (taille, densité, fraction volumique, composition des précipités  $\alpha'$  et de la matrice) dans nos matériaux ODS après vieillissement thermique. Des aciers ODS et non ODS à 14 et à 18% de Cr ont été analysés après vieillissement thermique sur une sonde CAMECA LEAP 4000X HR.

Les pointes ont été préparées avec le FIB FEI Hélios nanolab 650 du DMN/SRMA : des échantillons ont été prélevés dans des matériaux vieillis thermiquement, puis déposés sur un micro-coupon à l'aide d'un micromanipulateur. Les pointes ont ensuite été affinées et mises en forme conique (rayon de courbure < 30 nm) par usinage annulaire avec des ions gallium comme illustré sur la figure 32.



**Figure 32 : Image d'une pointe SAT, avec un rayon de courbure de 25 nm, prélevée dans un acier F20 (Fe-18Cr-ODS) vieilli à 450°C pendant 5000 heures.**

Le principe mis en jeu lors des caractérisations SAT est l'évaporation par effet de champ. Un potentiel positif et intense ( $V_{DC}$ ) de plusieurs kilovolts est appliqué à la pointe SAT. Par effet de pointe, un champ électrique  $E$  ( $E \sim V_{DC}/R$ , avec  $R$  le rayon de courbure de l'apex) est généré et peut atteindre à son extrémité plusieurs dizaines de milliards de volts par mètre (entre 10 et 100 V/nm). La pointe est placée dans une chambre à vide poussé ( $\sim 10^{-8}$  Pa). À l'extrémité de l'échantillon, les charges de surface qui génèrent le champ électrique extérieur sont concentrées sur les atomes en extrême surface (le principe de la SAT est présenté sur la figure 33a). Pour un champ électrique critique, la force électrostatique (quelques  $10^9$ N pour un atome) localisée sur ces atomes permet de briser la force d'adhésion qui lie un atome à ses voisins : l'atome s'évapore, ainsi, par effet de champ. L'atome évaporé emporte une ou plusieurs charges positives avec lui, et est donc ionisé. Cet ion généré va être projeté sous l'effet du champ électrostatique sur le détecteur. Le temps de vol des ions ( $t_{vol}$ ) nous renseigne sur leur nature chimique et permet d'accéder au rapport masse sur charge ( $m/n$ ) : on parle donc de spectrométrie de masse à temps de vol. Pour mesurer ce temps de vol, il faut déclencher l'évaporation par effet de champ, afin de connaître le moment du départ de l'ion de la surface. Pour ce faire, deux solutions sont envisageables : soit on augmente l'intensité du champ électrique par l'application d'une impulsion de tension, soit on augmente la température à la surface de la pointe (par une illumination laser). Ainsi, par accumulation des couches des ions

évaporés, il est possible de reconstruire en 3D le volume analysé. Le mode laser est le mode utilisé dans cette étude, et les paramètres sont les suivants : les pointes sont maintenues à la température de 50K et des pulsations laser de 70 pJ sont appliquées sous un vide de  $\sim 5 \cdot 10^{-11}$  torr. La fréquence de répétition du laser est de 125 kHz. Après ces expériences, il est, alors, nécessaire de traiter et reconstruire les pointes pour pouvoir les analyser. Pour cela, le logiciel IVAS (Imago Visualization and Analysis Software) version 3.6.14 de CAMECA a été utilisé pour reconstruire nos pointes en 3D (la figure 6b montre une pointe reconstruite avec IVAS). L'identification des précipités  $\alpha'$  a été faite par la méthode dite « Maximum Separation of Solute Atoms » [5, 6] pour les nuances non renforcées. Cette méthode est basée sur les distances inter-atomiques et sur l'idée qu'un cluster ou un précipité est une zone localement enrichie en atome/ions de soluté (ici le Cr). Ainsi, deux paramètres principaux sont à optimiser :  $d_{\max}$  (nm), c'est la distance maximale qui peut séparer deux ions appartenant au même précipité et  $N_{\min}$ , c'est le nombre d'ions minimum que peut contenir un cluster. Puis, un algorithme d'érosion est introduit pour supprimer les couches atomiques en périphérie de l'amas (à une distance  $d_{\text{er}}$  de la surface) correspondant à la matrice. Les paramètres  $d_{\max}$ ,  $N_{\min}$  et  $d_{\text{er}}$  sont définis selon la méthode décrite dans [5], et par comparaison entre les données de la pointe et les données d'une pointe virtuelle où les mêmes atomes seraient répartis de façon aléatoire. Cette comparaison est effectuée en utilisant plusieurs distributions. Pour l'identification de nos précipités de Cr, nous avons choisi les paramètres suivants :  $d_{\max} = 0,3$  nm,  $N_{\min} = 200$  ions et  $d_{\text{er}} = 0,2$  nm. Pour l'identification des nano-renforts, les ions (Y, YO, TiO et CrO) ont été choisis et les paramètres utilisés sont :  $d_{\max} = 0,8$  nm,  $N_{\min} = 20$  ions et  $d_{\text{er}} = 0,2$  nm.

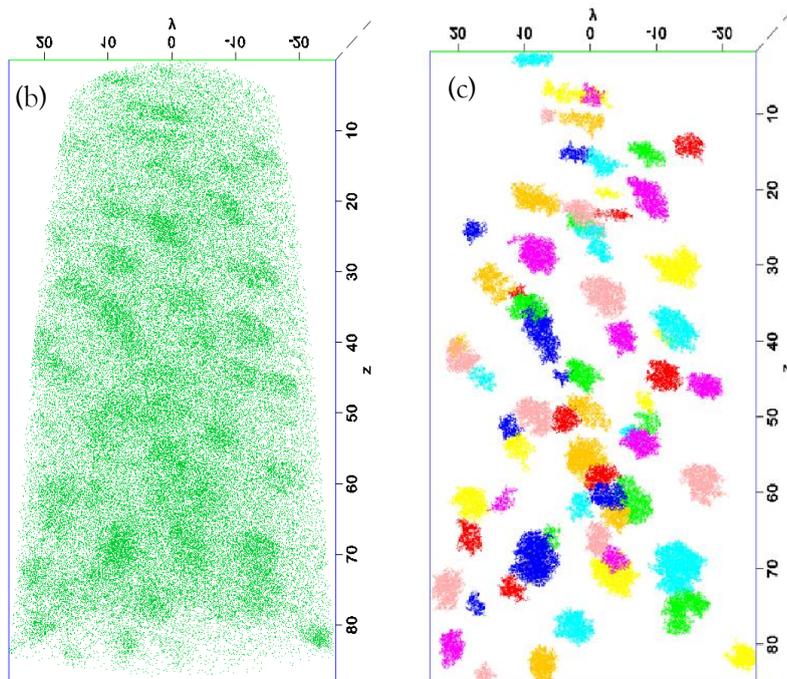
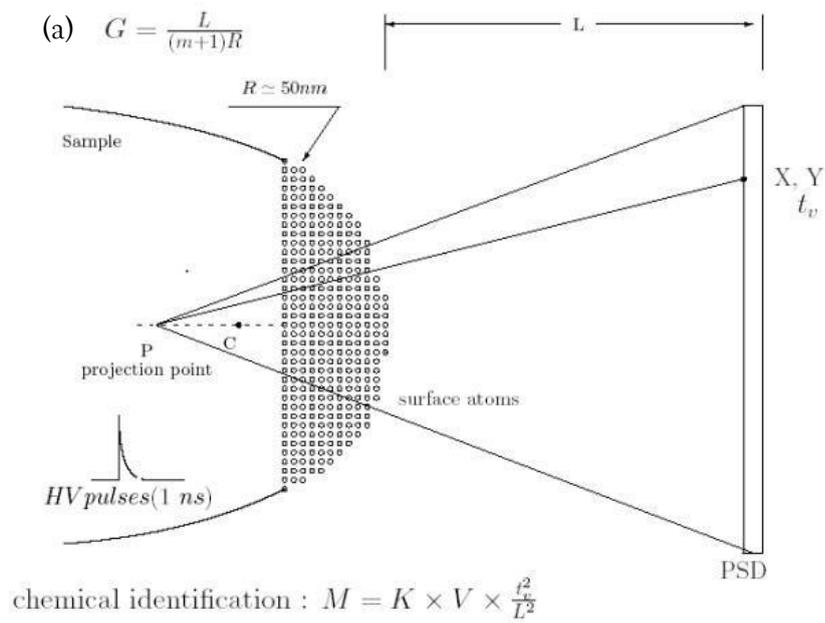


Figure 33 : (a) Principe de la SAT [5], (b) exemple d'une pointe SAT prélevée dans une lame mince d'acier K05 (Fe-14Cr-ODS) vieilli à 450°C pendant 10000 heures, montrant les précipités  $\alpha'$ , (c) identification des nano-renforts présents dans l'acier K05 (Fe-14Cr-ODS).

Une fois les précipités identifiés, la composition chimique de ces derniers est déterminée à partir d'un profil de concentration qui traverse les amas de Cr. Il en est fait de même avec des

interfaces de plus en plus grandes jusqu'à une distance maximum définie par l'utilisateur pour mesurer la composition dans la matrice.

Ensuite, plusieurs méthodes peuvent être utilisées afin d'estimer la taille des précipités de Cr. Nous avons choisi de déterminer le rayon équivalent à partir du nombre ( $n$ ) d'atomes présents dans le précipité :  $R = \sqrt[3]{(3 \cdot n \cdot V_{at} / 4\pi)}$  où  $\pi = 3.14$ , et  $V$  est le volume atomique avec  $a$  ( $a = 2,86$  nm) le paramètre de maille. La densité est déterminée à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = \varphi \cdot N_p / \Omega \cdot N_t$$

Avec  $\varphi$  l'efficacité du détecteur (dans notre cas  $\varphi = 0,42$ ),  $N_p$  le nombre de clusters identifiés,  $N_t$  le nombre total d'atomes,  $\Omega$  le volume atomique de l'espèce majoritaire (dans notre étude c'est le fer  $\Omega = 85$  nm<sup>3</sup>) [7].

Notons que cette méthode d'identification des précipités  $\alpha'$  n'a été utilisée que pour les aciers non renforcés. Dans le cas des aciers renforcés, nous n'avons pas pu déterminer ni la densité ni la taille des précipités à cause des artefacts de la sonde et aussi de la présence des précipités  $\alpha'$  aux interfaces des renforts et de la matrice.

## 2.5. La microscopie électronique à balayage couplée à l'EBSD

Le microscope électronique à balayage Fei™Quanta-3D FEG (implanté au LA2M), couplé à un système d'analyse EBSD (Electron Back Scatter Diffraction), équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG) fonctionnant à une tension de 20 kV, a été utilisé durant cette étude. La technique TKD (Transmission Kikuchi Diffraction) a été appliquée pour déterminer la désorientation des joints de grains.

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur un échantillon polycristallin (lame mince dans notre cas) incliné d'environ 70°. Suite à une interaction entre le noyau d'un des atomes du matériau et les électrons incidents, ces derniers peuvent être déviés et réémis vers la surface de l'échantillon, ils sont dits rétrodiffusés. Ces électrons rétrodiffusés sont émis avec une énergie assez importante, proche de celle des électrons incidents et peuvent être diffractés par les plans constitutifs du matériau. Chaque famille de plans va diffracter. Le signal de diffraction sera récupéré par un écran phosphorescent, sur lequel, les cônes de diffraction apparaîtront sous forme de bandes parallèles. La figure de diffraction de chaque cristal est ainsi un ensemble de bandes parallèles dont les intersections correspondent aux directions

cristallographiques. L'analyse de ces figures de diffraction permet de remonter à l'orientation du grain qui est décrite par trois angles, appelés les angles d'Euler, qui permettent de définir l'orientation du cristal. Les logiciels d'acquisition analysent les clichés obtenus et permettent de les indexer [8]. Dans notre cas, on a utilisé le logiciel HKL afin de supprimer le bruit de fond. Puis, la désorientation des joints de grains ainsi que l'axe de rotation d'un grain par rapport à l'autre ont été calculés à partir des angles d'Euler. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre 4.

### 3. Techniques de caractérisations mécaniques

#### 3.1. La dureté

Des mesures de dureté ont été réalisées à tous les stades de vieillissement thermique dans le but de corrélérer l'évolution de la microstructure aux propriétés mécaniques. En effet, ces essais ont pour objectif d'évaluer l'effet de la précipitation de la phase  $\alpha'$  après vieillissement thermique sur le durcissement de nos alliages. Ces mesures de dureté ont été réalisées avec un duromètre « LEICO M-400 H2 Hardness Testing Machine ». L'indenteur utilisé est de type pyramidal à base carrée en diamant (dureté Vickers) avec une charge 1 Kg. Pour chaque échantillon, 5 empreintes ont été réalisées. La valeur de dureté moyenne et l'écart type obtenu pour chaque nuance à l'état de référence sont reportés dans le tableau suivant :

**Tableau 4 : Dureté moyenne obtenue (et écart-type) pour toutes les nuances étudiées à l'état de référence.**

Matériau	Dureté moyenne de référence (Hv)
Fe-18Cr	212,2±8,1
Fe-18Cr-ODS	446,3±15,5
Fe-18Cr-ODS filé	438,9±12,0
Fe-14Cr	177,1±6,9
Fe-14Cr-ODS	390,8±17,3
Fe-9Cr-ODS	350±14,1

### 3.2. Les essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur des matériaux vieillis, à température ambiante et à chaud (400, 500 et 600°C), sur une machine INSTRON4507, implanté au LC2M/SRMA. Le chauffage a été réalisé à l'aide d'un four à lampes dont la température maximale est 1100°C. Ces essais ont été réalisés à des vitesses de déformation de  $7.10^{-4}s^{-1}$  sur des éprouvettes plates de longueur utile 6 mm (voir la figure 34). Les mesures de force ont été assurées par une cellule de force de 2 kN.

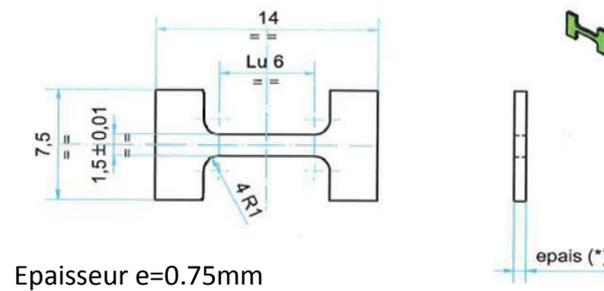


Figure 34 : Géométrie des éprouvettes de traction.

Pour chaque essai, les courbes de traction ont été analysées à l'aide d'une macro fonctionnant sur Excel. Il en a été tiré :

- La résistance maximale à la traction :  $R_m$
- La limite d'élasticité  $R_p 0,2\%$
- L'allongement à la contrainte maximale :  $A_g\%$ ,
- L'allongement total :  $A_t\%$ .

Ces essais de traction ont pour objectif de définir le comportement des aciers après vieillissement thermique, et d'évaluer l'influence des modifications microstructurales sur les propriétés mécaniques des différentes nuances étudiées. Les résultats seront présentés dans le chapitre 6.

## Références

- [1] Y. Serruys, P. Trocellier, S. Miro, E. Bordas, M.O. Ruault, O. Kaïtasov, S. Henry, O. Leseigneur, T. Bonnaillie, S. Pellegrino, S. Vaubailon, D. Uriot, JANNUS: A multi-irradiation platform for experimental validation at the scale of the atomistic modelling, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 386–388, pp 967–970, 2009. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.12.262.
- [2] L. Beck, Y. Serruys, S. Miro, P. Trocellier, E. Bordas, F. Leprêtre, D. Brimbal, T. Loussouarn, H. Martin, S. Vaubailon, S. Pellegrino, D. Bachiller-Perea, Ion irradiation and radiation effect characterization at the JANNUS-Saclay triple beam facility, *Journal of Materials Research*, vol. 30, pp. 1183–1194, 2015. doi:10.1557/jmr.2014.414.
- [3] M. Perez, V. Massardier, X. Kleber, Thermoelectric power applied to metallurgy: principle and recent applications, *International Journal of Materials Research (formerly Z. Metallkd.)*, vol. 100 (10), pp. 1461-1465, 2009.
- [4] C. Zheng, A. Gentils, J. Ribis, O. Kaitasov, V.A. Borodin, M. Descoins, and D. Mangelinck, The feasibility of Al-based oxide precipitation in Fe-10%Cr alloy by ion implantation, *Philosophical Magazine*, vol. 94 (25), pp 2937-2955, 2014. DOI: 10.1080/14786435.2014.941028.
- [5] D. Vaumousse, A. Cerezo, P.J Warren, A procedure for quantification of precipitate microstructures from three-dimensional atom probe data, *Ultramicroscopy*, vol. 95, pp. 215- 221, 2003.
- [6] M.K Miller, R.G Forbes, Atom probe tomography, *Materials Characterization*, vol. 60, pp. 461-469, 2009.
- [7] M.K Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, *Atom probe Field ion microscopy*, Oxford University Press (1996).
- [8] S. Cazottes, T. Douillard, C. Lafond, G. L'hôte, C. Langlois, Méthodes de cartographies d'orientation dans le MEB, Colloque national MECAMAT Aussois « Matériaux Numériques » (22 - 26 janvier 2018).



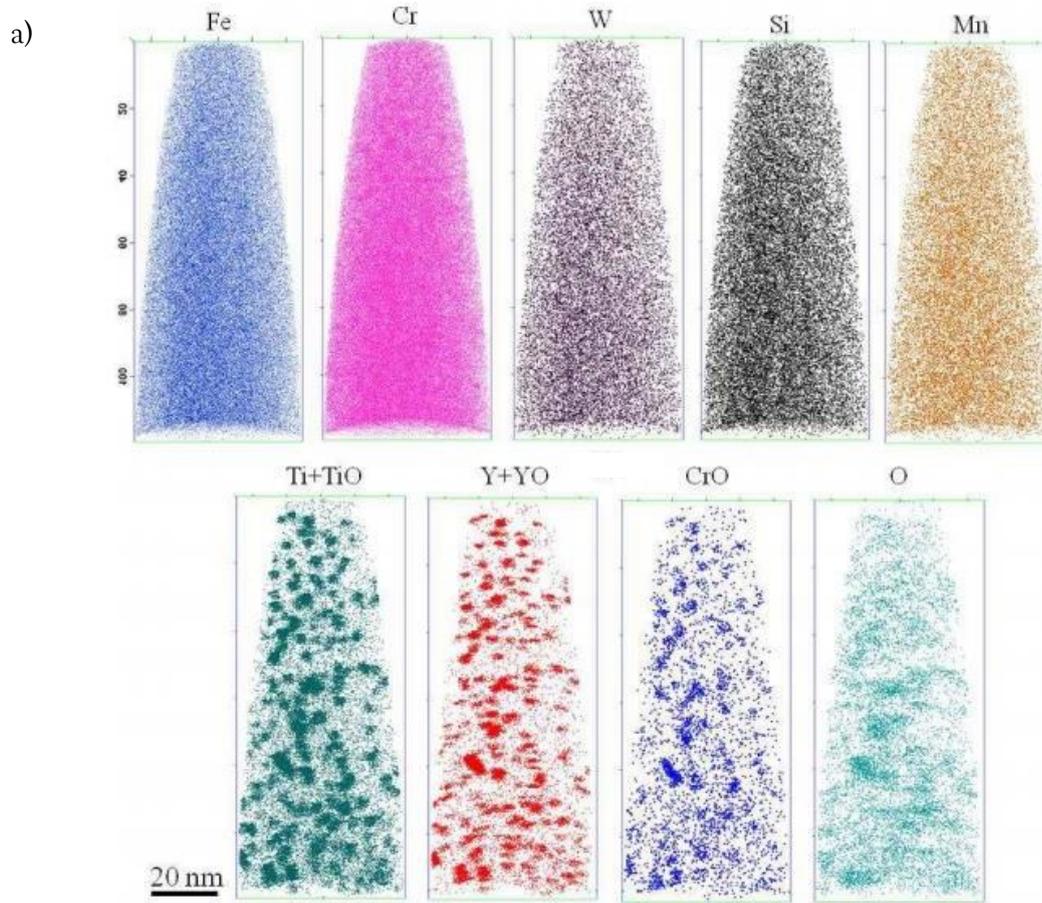
## **CHAPITRE 3 : DEMIXTION DES PHASES $\alpha$ - $\alpha'$**

*Ce chapitre est dédié à l'étude de la formation et de la cinétique de précipitation de la phase  $\alpha'$  après vieillissement thermique. L'objectif de cette étude est d'obtenir des informations sur l'apparition de la phase  $\alpha'$  hors irradiation, afin de mieux comprendre les mécanismes thermiques de formation de cette phase dans les aciers ODS en conditions de fonctionnement d'un réacteur. Nous étudierons l'influence de la température, de la durée du recuit, de la teneur en Cr, ainsi que l'influence des nano-renforts pré-existants sur la démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$ .*

## I. ANALYSE CHIMIQUE DE L'ETAT DE RECEPTION

Des analyses chimiques par sonde atomique tomographique (SAT) de l'état de réception ont été réalisées afin de vérifier d'une part l'homogénéité de distribution des atomes de chrome dans la matrice ferritique et d'autre part l'absence de précipitation initiale de phase  $\alpha'$ .

Les reconstructions 3D en éléments majoritaires sont présentées sur la figure 35. Les images montrent une répartition homogène en fer, chrome, tungstène, silicium et manganèse dans le volume de la pointe prélevée dans un acier Fe-18Cr-ODS [1] (la nuance filée) (figure 35 a) et également dans la nuance Fe-14Cr-ODS (figure 35 b) à l'état de réception. Aucune précipitation de phase  $\alpha'$  ni de ségrégation de Cr ne sont observées. En outre, on peut noter sur les reconstructions la dispersion dans la matrice de nano-précipités, riches en Y, Ti et O.



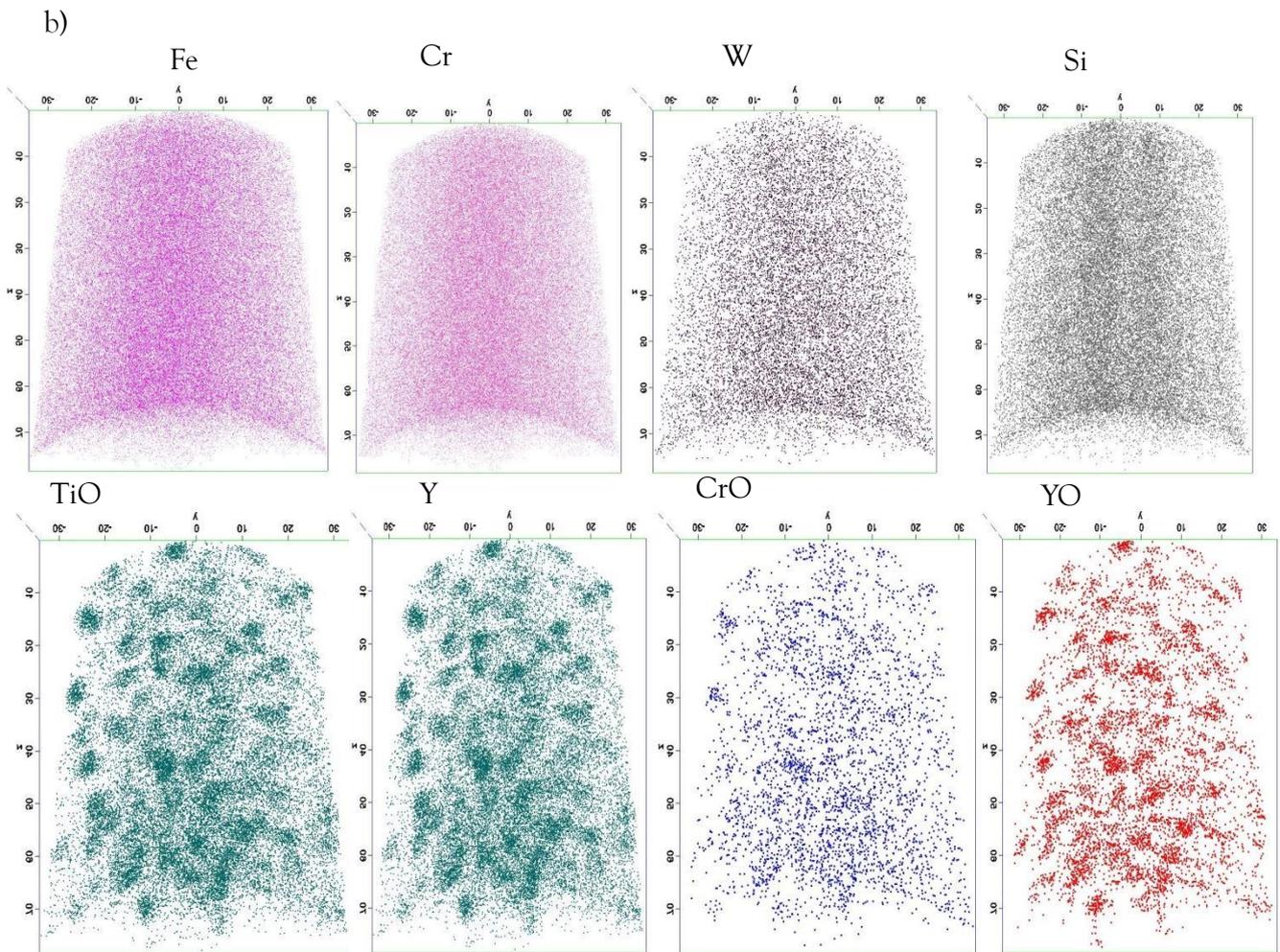


Figure 35 : Reconstruction SAT 3D en éléments majoritaires : mise en évidence de la répartition homogène des atomes, en particulier de Cr, dans la matrice ferritique de l'acier Fe-18Cr-ODS filé (a) [1] et de l'acier Fe-14Cr-ODS (b) à l'état de réception.

Des observations en MET par imagerie filtrée (EFTEM) (figure 36) ont de plus été réalisées sur deux aciers Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS à l'état de réception. Les cartographies du fer et du chrome, obtenues au seuil d'ionisation des couches M du fer et du chrome sont présentées sur la figure 36. Conformément aux résultats de SAT, elles montrent une répartition homogène des atomes de chrome dans la matrice. Les dépletions en Fe et Cr observées sur la figure 36 (e et f) correspondent à des nano-oxydes.

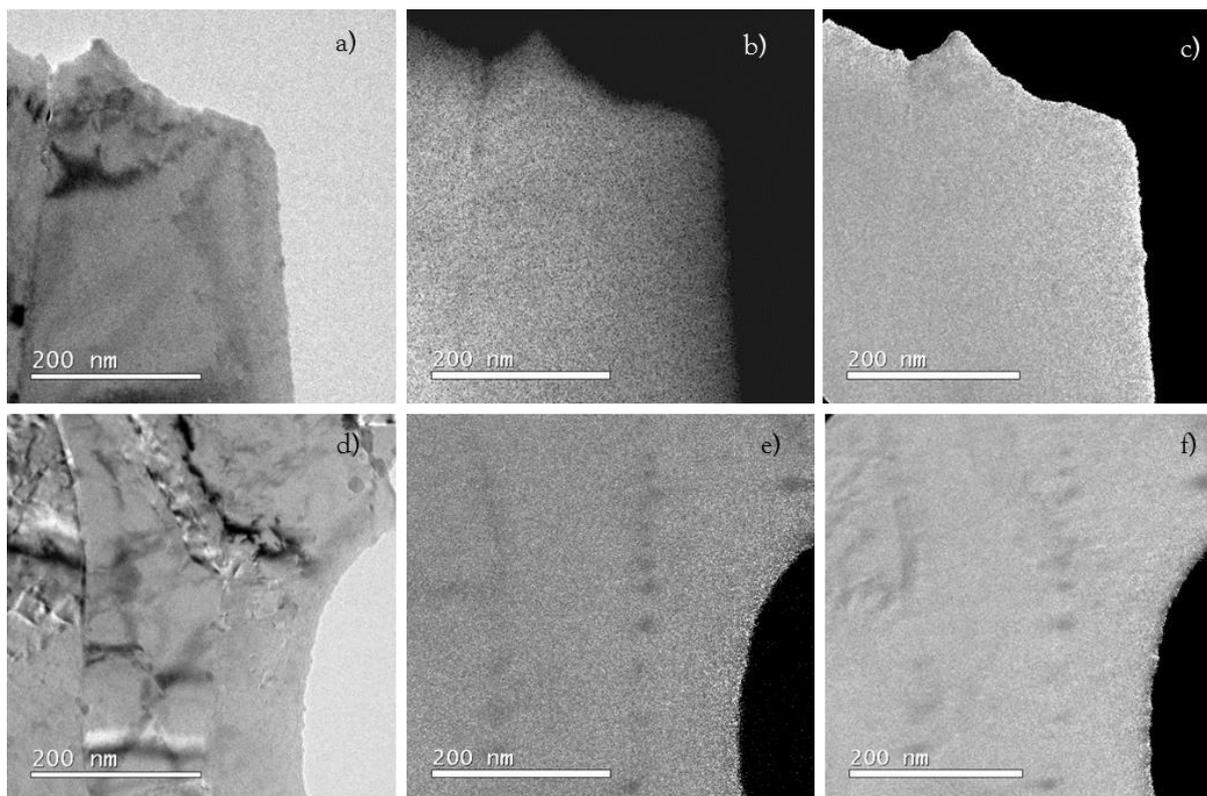


Figure 36 : Analyse chimique sur les nuances Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS filée à l'état de réception : micrographies MET de la nuance Fe-14Cr-ODS (a) et de la nuance Fe-18Cr-ODS (d), cartographies des éléments Fe (b et e), et Cr (c et f) réalisées en EFTEM.

## II. ETUDE DE LA DEMIXTION $\alpha$ - $\alpha'$ SOUS VIEILLISSEMENT THERMIQUE

### 1. Mise en évidence de la démixtion des phases $\alpha$ - $\alpha'$

Des cartographies obtenues au seuil M du fer et du chrome pour deux aciers, Fe-14Cr et Fe-18Cr, vieillis à 450°C pendant 5000 heures, sont présentées sur la figure 37. Contrairement à l'état initial, la répartition du Cr a cette fois changée et n'est plus répartie de façon homogène dans la matrice. Les cartes mettent clairement en évidence la présence de précipités  $\alpha'$  riches en chrome et appauvris en fer, pour les deux nuances. Par ailleurs, les cartographies de Cr montrent également un enrichissement en chrome au niveau d'un joint de grain, ce point fera l'objet du chapitre 4.

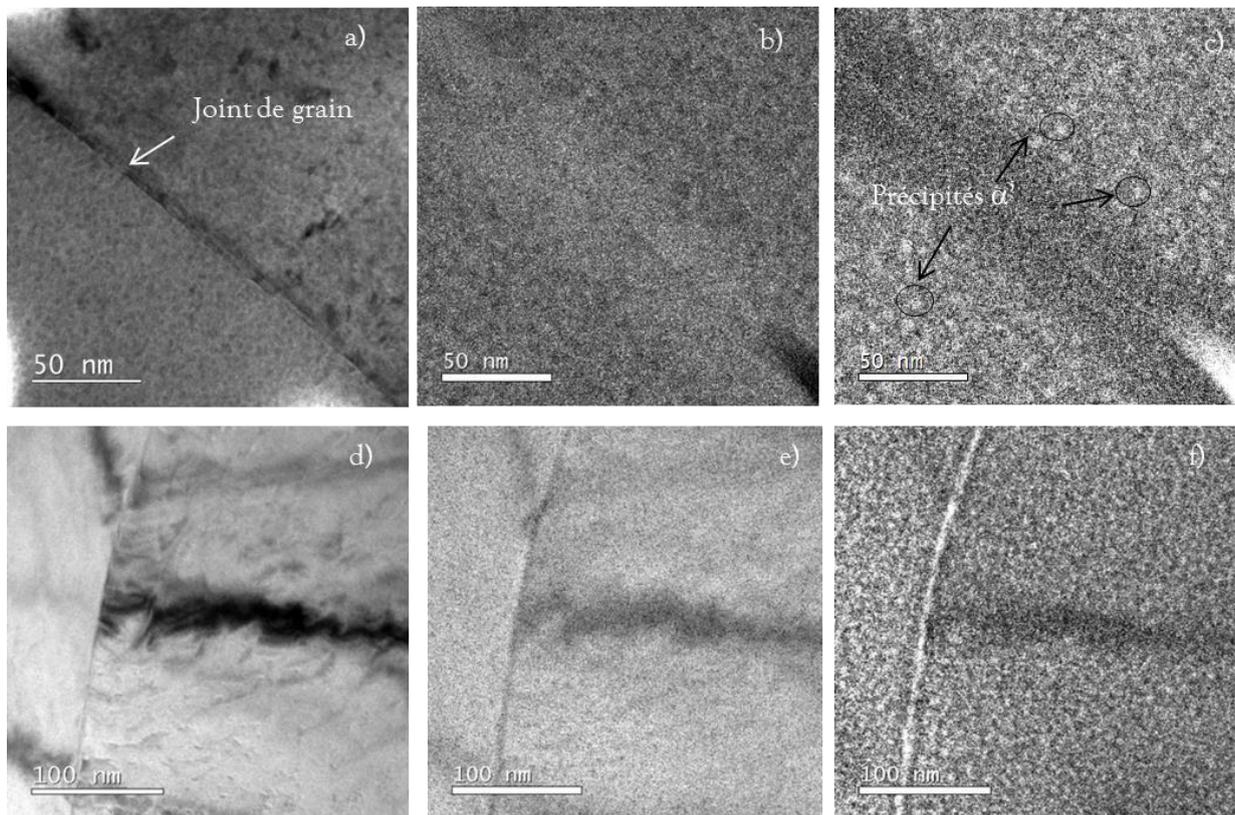


Figure 37 : Analyse chimique sur des nuances Fe-14Cr et Fe-18Cr vieilles à 450°C pendant 5000 heures : micrographies MET de la nuance Fe-14Cr (a) et de la nuance Fe-18Cr (d), cartographies des éléments Fe (b et e), et Cr (c et f) réalisées en EFTEM.

## 2. Caractérisation fine de la démixtion $\alpha$ - $\alpha'$

### 2.1. Premiers signes d'apparition de la phase $\alpha'$

Afin de déceler les premiers stades de précipitation de la phase  $\alpha'$ , des mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE) ont été réalisées sur trois nuances ODS à différentes teneurs en Cr (9%, 14% et 18%) à l'état de référence et à tous les stades du vieillissement thermique (à 400°C, 450°C, et 500°C de 1 heure jusqu'à 1000 heures de vieillissement). La figure 38 présente l'évolution du  $\Delta S$  à 400, 450 et 500°C en fonction de la durée du vieillissement thermique ( $\Delta S$  représente la différence entre la valeur de PTE à l'état initial et la valeur de PTE à l'état vieilli).

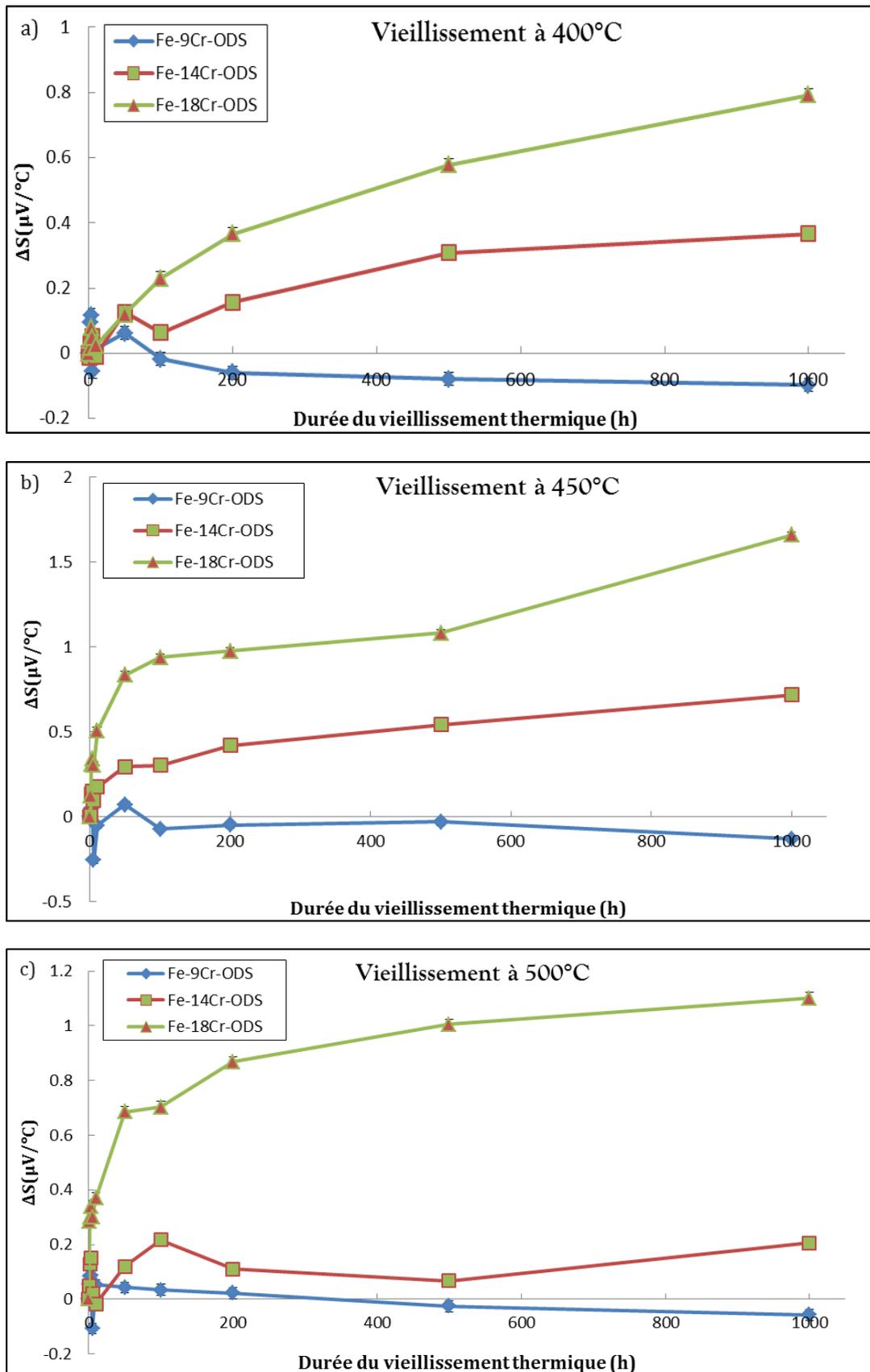


Figure 38 : Evolution du  $\Delta S$  de nuances Fe-9Cr-ODS, Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS vieilles à 400°C (a), 450°C (b) et 500°C (c) en fonction de la durée du vieillissement thermique.

### Vieillessement à 400°C

La figure 38a présente les évolutions du  $\Delta S$  des aciers ODS à 9%, 14% et 18% de Cr à 400°C en fonction du temps du vieillissement thermique. Les résultats montrent une élévation du  $\Delta S$  pour les aciers à 14 et 18 % de Cr, en revanche aucune élévation n'est observée pour l'acier à 9% de Cr. Pour l'acier Fe-18Cr-ODS le  $\Delta S$  présente une évolution de 0,8  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  après un vieillissement thermique de 1000 heures, alors que l'acier Fe-14Cr présente seulement une évolution de 0,3  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . Puisque ces matériaux ont des microstructures initiales équivalentes en terme de dislocations et de particules, on peut logiquement conclure que la différence d'évolution du  $\Delta S$  au cours du vieillissement pour les 3 nuances est en majeure partie due à l'apparition de la phase  $\alpha'$ . Si l'on considère qu'une évolution de 0,3  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  est significative et correspond à l'apparition de la phase  $\alpha'$ , on s'aperçoit qu'à partir de 200 heures de vieillissement, la phase  $\alpha'$  apparaîtrait dans l'acier Fe-18Cr alors qu'elle apparaîtrait au bout de 500 heures pour l'acier Fe-14Cr-ODS et ne serait pas présente dans le Fe-9Cr-ODS. Cependant aucune observation supplémentaire n'a été réalisée et ce résultat reste à confirmer.

### Vieillessement à 450°C

Les évolutions du  $\Delta S$  en fonction de la durée du vieillissement thermique à 450°C des trois aciers à teneur en Cr différente sont présentées sur la figure 38b. Une forte élévation de  $\Delta S$  (de 0,4  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) a été constatée pour l'acier Fe-18Cr-ODS après un vieillissement thermique de seulement 10 heures. Concernant l'acier Fe-14Cr-ODS, la valeur de  $\Delta S$  a augmenté de 0,29  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  après un vieillissement de 50 heures. Comme pour le vieillissement à 400°C, ces augmentations seraient potentiellement en lien avec la présence de la phase  $\alpha'$ , suggérant qu'elle apparaîtrait dès les 10 premières heures pour l'acier à 18% de Cr et autour des 50 heures pour l'acier à 14% de Cr, à cette température de vieillissement. Toujours aucune évolution significative n'a été détectée pour l'acier Fe-9Cr-ODS, quelle que soit la durée du vieillissement thermique.

### Vieillessement à 500°C

Les évolutions du  $\Delta S$  pour les trois nuances vieilles à 500°C sont présentées sur la figure 38c. Les valeurs de  $\Delta S$  de la nuance ODS à 18% de Cr ont augmenté rapidement dès les 5 premières heures de vieillissement thermique, suggérant une apparition rapide de la phase  $\alpha'$  pour cette

nuance à cette température. En revanche, l'évolution de  $\Delta S$  n'est pas vraiment significative pour les deux autres nuances Fe-14Cr-ODS et Fe-9Cr-ODS et ce pour toutes les durées de vieillissement thermique, mettant en évidence une probable absence de formation de la phase  $\alpha'$  pour ces deux nuances à 500°C.

Suite aux résultats de PTE, nous constatons que la cinétique de précipitation de la phase  $\alpha'$  dépend de plusieurs paramètres, tels que la durée et la température du vieillissement thermique, la teneur en Cr et probablement la présence de nano-oxydes. En complément de ces résultats et pour confirmer cette dépendance, nous allons par la suite, suivre la cinétique de cette phase en fonction de ces paramètres.

## **2.2. Influence de la durée du vieillissement thermique sur la démixtion $\alpha$ - $\alpha'$**

Des essais de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisés pour suivre la cinétique de formation de la phase  $\alpha'$  après un vieillissement thermique à 450°C pendant 200, 500 et 1000 heures. Comme décrit dans le chapitre 2, lors de ces essais, la dissolution des précipités  $\alpha'$  est mise en évidence en chauffant le matériau jusqu'à une température donnée, choisie ici à 900°C. Sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température, un pic correspondant à la chaleur dégagée par la dissolution de la phase  $\alpha'$  atteste alors de la présence initiale de cette dernière dans le matériau. L'enthalpie de dissolution peut être obtenue en intégrant l'aire sous le pic.

La figure 39 (a et b) présente les cycles de chauffage-refroidissement correspondant à l'état de référence et aux durées de vieillissement thermique de 200, 500 et 1000 heures de deux matériaux ODS, l'un à 14% de Cr (figure 39 a) et l'autre à 18% de Cr (figure 39 b).

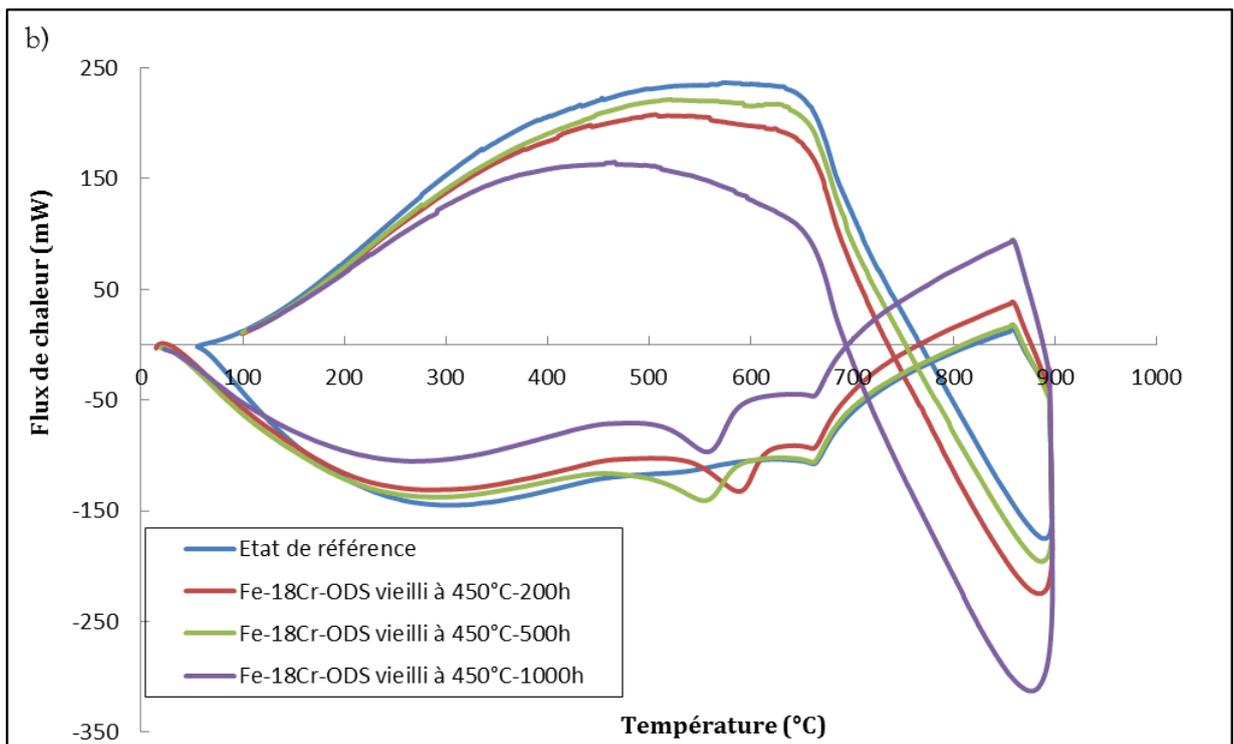
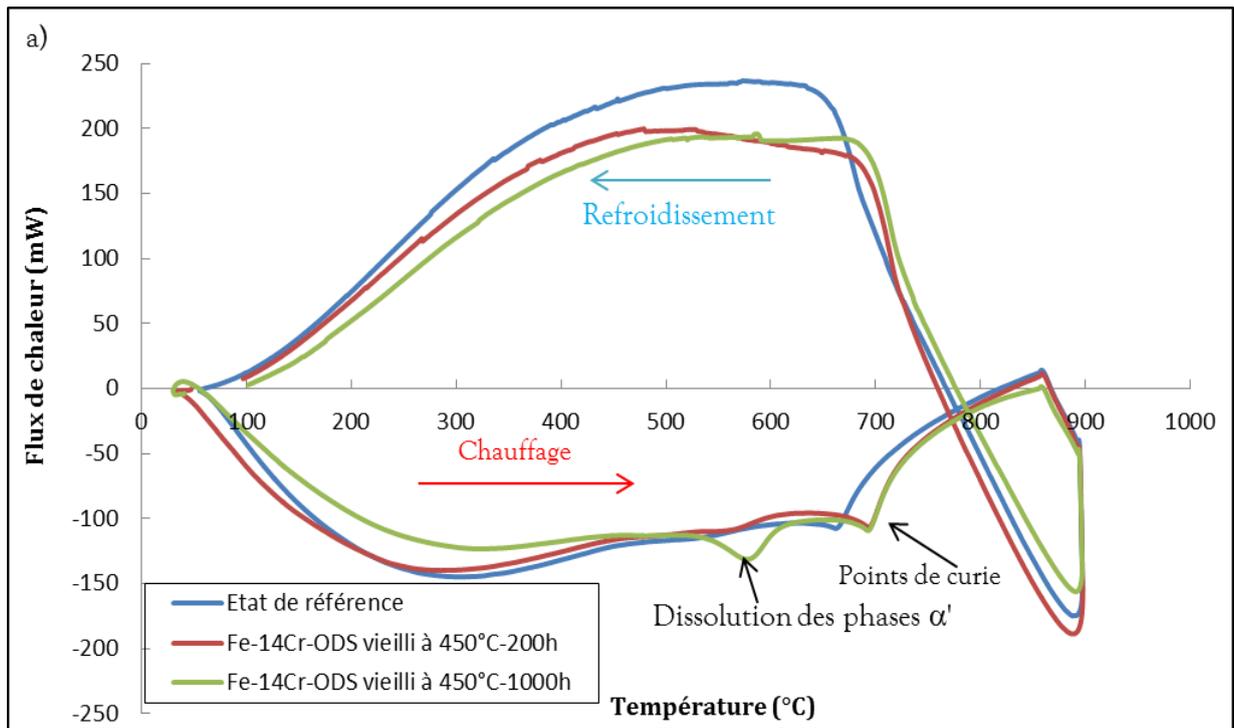


Figure 39 : Cycles obtenus par calorimétrie différentielle à balayage pour la nuance Fe-14Cr-ODS (a) à l'état de réception et aux états vieillis à 200 h et 1000 h et Fe-18Cr-ODS (b) à l'état de réception et aux états vieillis à 200 h, 500 h et 1000 h.

Sur la figure 39a présentant la courbe de l'état vieilli à 450°C pendant 200 h, nous remarquons une inflexion endothermique de faible intensité à 508°C lors du cycle de chauffage. Ce pic endothermique est également observé à environ 570°C sur la courbe de l'état vieilli pendant 1000 h. Ces pics observés sur les deux courbes correspondent à la dissolution des phases  $\alpha'$ . De plus, nous constatons que l'aire du pic détecté à l'état vieilli pendant 1000 h est plus importante que celle correspondant à 200 h. En ce qui concerne l'acier Fe-18Cr-ODS, les thermogrammes obtenus pour les trois durées de vieillissement confirment également la présence de la phase  $\alpha'$ . Nous remarquons aussi que, pour cette nuance, l'aire du pic devient aussi de plus en plus importante lorsque la durée de vieillissement augmente. À partir de cette aire, il est possible de déterminer l'enthalpie de dissolution de la phase  $\alpha'$  (qui est proportionnelle à sa fraction volumique). Le tableau 5 donne les différentes valeurs d'enthalpie mesurées pour les deux matériaux ODS, Fe-18 Cr et Fe-14Cr. Nous remarquons que l'enthalpie augmente en fonction de la durée du vieillissement thermique.

**Tableau 5 : Enthalpie de dissolution de la phase  $\alpha'$  pour les nuances ODS à 18% de Cr (Fe-18Cr-ODS) et à 14% de Cr (Fe-14Cr-ODS).**

Matériau	200 h	500 h	1000 h
Fe-14Cr-ODS	$\Delta H = 3,45 \text{ J/g}$	-	$\Delta H = 6,05 \text{ J/g}$
Fe-18Cr-ODS	$\Delta H = 8,3 \text{ J/g}$	$\Delta H = 10,57 \text{ J/g}$	$\Delta H = 11,59 \text{ J/g}$

Suite aux résultats de la calorimétrie différentielle à balayage et afin de caractériser plus finement la précipitation de la phase  $\alpha'$ , des pointes SAT ont été préparées dans ces matériaux à 14% et à 18% de chrome vieillis à 450°C pour les durées plus longues de 1000, 5000 et 10000 heures. Les pointes ont été préparées avec le FIB FEI Hélios nanolab 650 du DMN au SRMA et caractérisées sur la SAT LEAP 4000X HR du CEA/SEMI en mode laser. Pour les différentes pointes analysées, plus de 20 millions d'ions ont été détectés à chaque fois.

Les figures 40 et 41 présentent les reconstructions 3D (en isodensité) en yttrium et oxyde de titane (Y+TiO) et en chrome (en isoconcentration) (pour les trois durées de vieillissement 1000, 5000, et 10000 heures) des deux nuances renforcées Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS filé. Ces reconstructions mettent en évidence la présence de clusters riches en Cr (précipités de phase  $\alpha'$ ) dans ces deux nuances après vieillissement à 450°C pendant 1000, 5000 et 10000 heures. Nous

observons que certains précipités ne sont plus sphériques, mais apparaissent ellipsoïdaux (voir figures 40b, 40c, 41b et 41c). Ces derniers apparaissent allongés dans la direction d'analyse (selon z). Ceci est dû à l'effet de loupe, qui est un artefact de la sonde, mais également à la présence des renforts. En raison de cet effet loupe, les particules formées aux interfaces des nano-oxydes ne sont pas prises en compte dans l'évaluation de la densité des phases  $\alpha'$ . Il est en effet impossible de savoir si la particule  $\alpha'$  est une particule unique de taille importante, ou s'il s'agit de plusieurs particules juxtaposées non dissociées par la reconstruction SAT.

Les figures 40d et 41d présentent l'évolution de la taille moyenne (rayon) des précipités  $\alpha'$  formés dans la matrice (et qui ne sont pas accrochés aux nano-oxydes) des deux nuances Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS en fonction de la durée du vieillissement thermique. Elles montrent que la taille des précipités  $\alpha'$  augmente continûment entre 1000 et 10000 heures. Cependant, la densité de ces précipités semblerait diminuer avec la durée du vieillissement thermique, puisqu'en observant la reconstruction 3D de chrome des deux nuances, nous remarquons que le nombre d'amas formés diminue en augmentant la durée du vieillissement ce qui indiquerait que la coalescence a commencé à opérer. En raison des artefacts de la sonde atomique et de la présence des phases  $\alpha'$  autour des nano-oxydes comme le montrent les figures 40 et 41, aucune densité n'a été mesurée. Les densités de phase  $\alpha'$  ont été estimées par MET en utilisant l'imagerie filtrée et sont présentées ultérieurement.

L'évolution de la fraction volumique des phases  $\alpha'$  des deux nuances en fonction du temps est donnée sur la figure 42. Cette fraction volumique est calculée à partir du rapport du nombre d'atomes contenus dans les précipités  $\alpha'$  sur le nombre total d'atomes analysés. On observe que la fraction volumique augmente en augmentant la durée du vieillissement thermique. Ce phénomène traduit une augmentation du nombre d'atomes de Cr dans les précipités au cours du vieillissement.

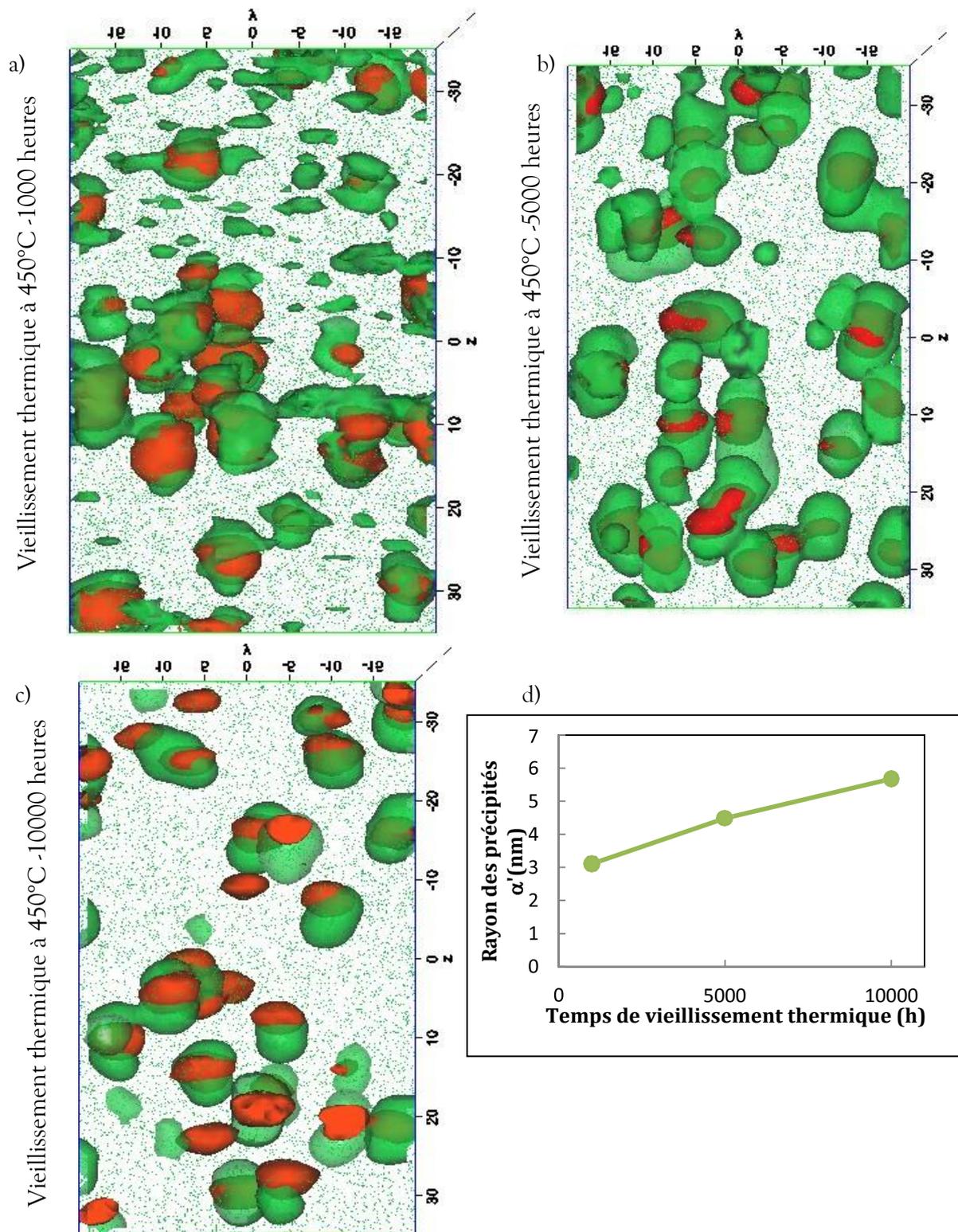


Figure 40 : Construction en iso-densité 3D en yttrium et en oxyde de titane ((0,7%) en rouge) et en isoconcentration (22%) en chrome (en vert) après un vieillissement à 450°C pendant 1000 heures (a), 5000 heures (b), et 10000 heures (c) pour la nuance Fe-14Cr-ODS. Evolution du rayon des précipités  $\alpha'$  en fonction de la durée du vieillissement thermique (d).

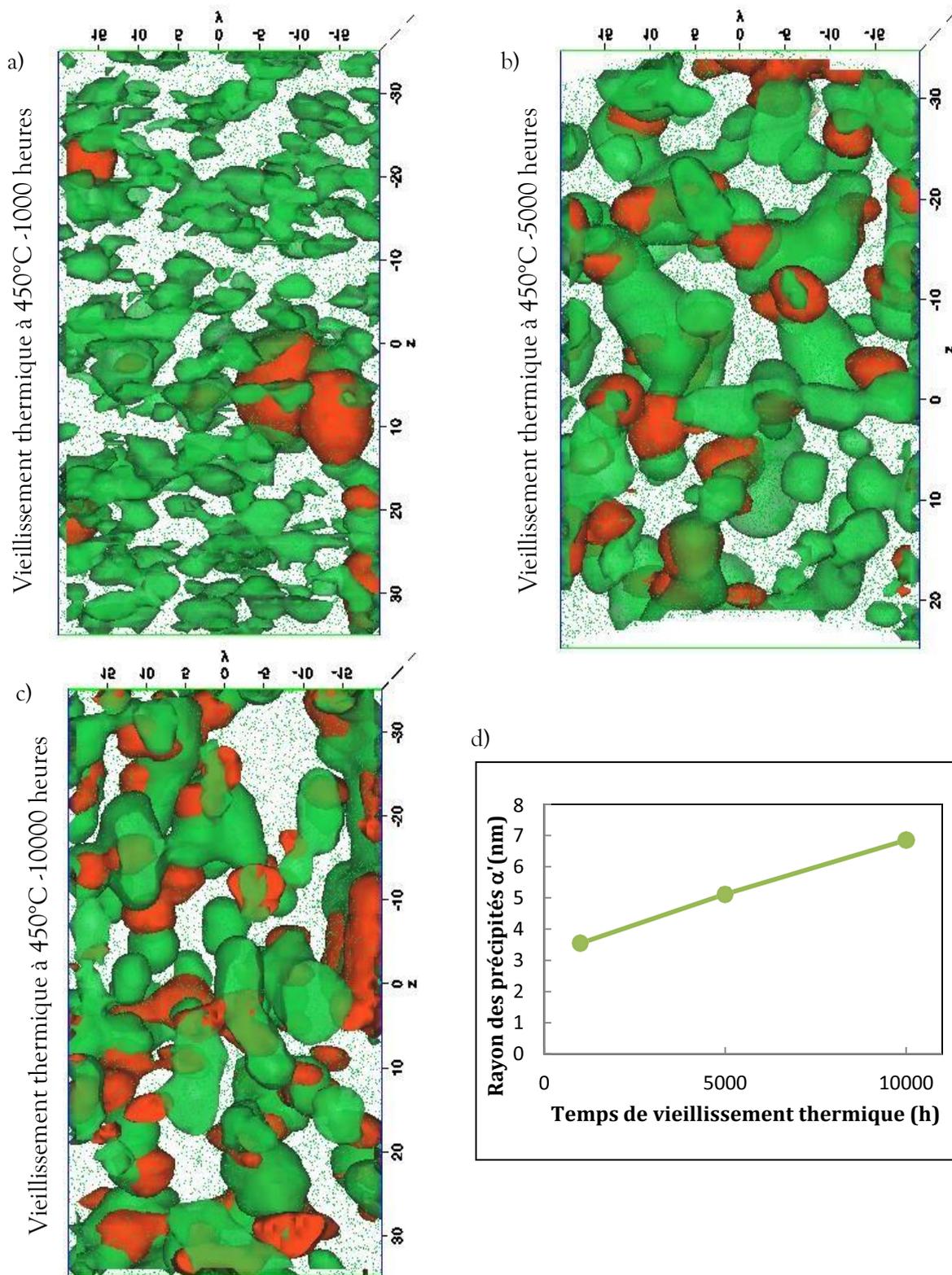


Figure 41 : Construction en iso-densité 3D en yttrium et en oxyde de titane ((0,7%) en rouge) et en isoconcentration (22%) en chrome (en vert) après un vieillissement à 450°C pendant 1000 heures (a), 5000 heures (b), et 10000 heures (c) pour la nuance Fe-18Cr-ODS filée. Evolution du rayon des précipités  $\alpha'$  en fonction de la durée du vieillissement thermique (d).

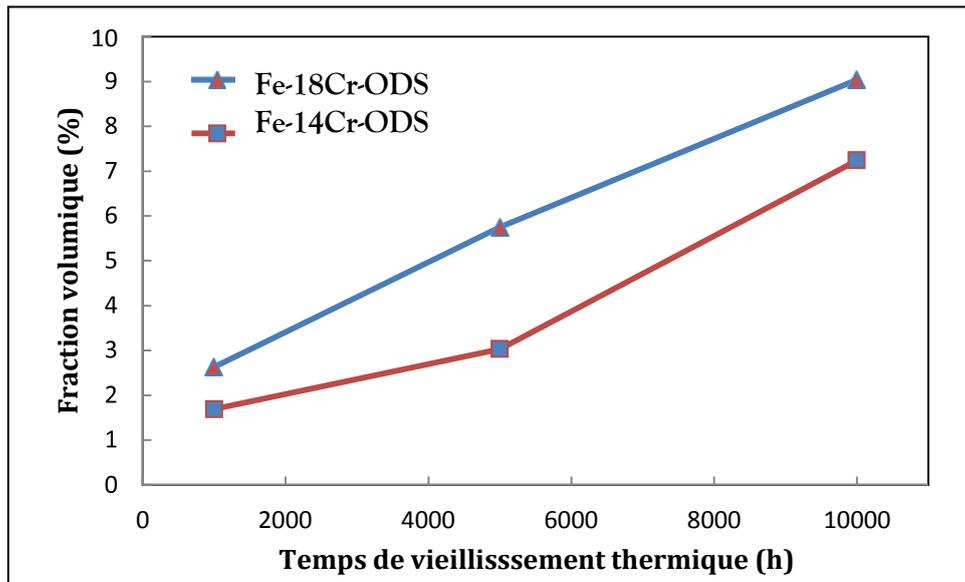


Figure 42 : Evolution de la fraction volumique des phases  $\alpha'$  en fonction de la durée du vieillissement thermique des deux nuances renforcées Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS filée vieilles à 450°C.

Afin d'estimer la densité des particules  $\alpha'$ , des cartographies du fer et du chrome obtenues par imagerie filtrée pour la même nuance Fe-18Cr-ODS vieillie à 450°C pendant 5000 et 10000 heures ont également été réalisées. Elles sont présentées sur la figure 43. On peut observer que les zones déplétées de Fe correspondent aux zones enrichies en Cr, et révèlent par conséquent la distribution des phases  $\alpha'$ . Le tableau 6 présente les valeurs de la taille moyenne et de la densité volumique des précipités  $\alpha'$  présents dans cette nuance vieillie à 450°C pendant 5000 et 10000 heures. Ces données ont été obtenues par mesure semi-automatique sur un nombre suffisant de précipités de différents grains avec le logiciel Visilog, l'épaisseur de l'échantillon ayant été déterminée par EFTEM en considérant la perte d'énergie des électrons due à l'excitation du plasmon. D'après ces estimations, nous montrons que la taille des précipités  $\alpha'$  augmente avec la durée du vieillissement contrairement à la densité qui diminue, comme observé en SAT (figure 40d). Les valeurs obtenues par MET et SAT après 10000 h sont voisines, par contre après 5000 h, une taille supérieure a été déterminée par SAT.

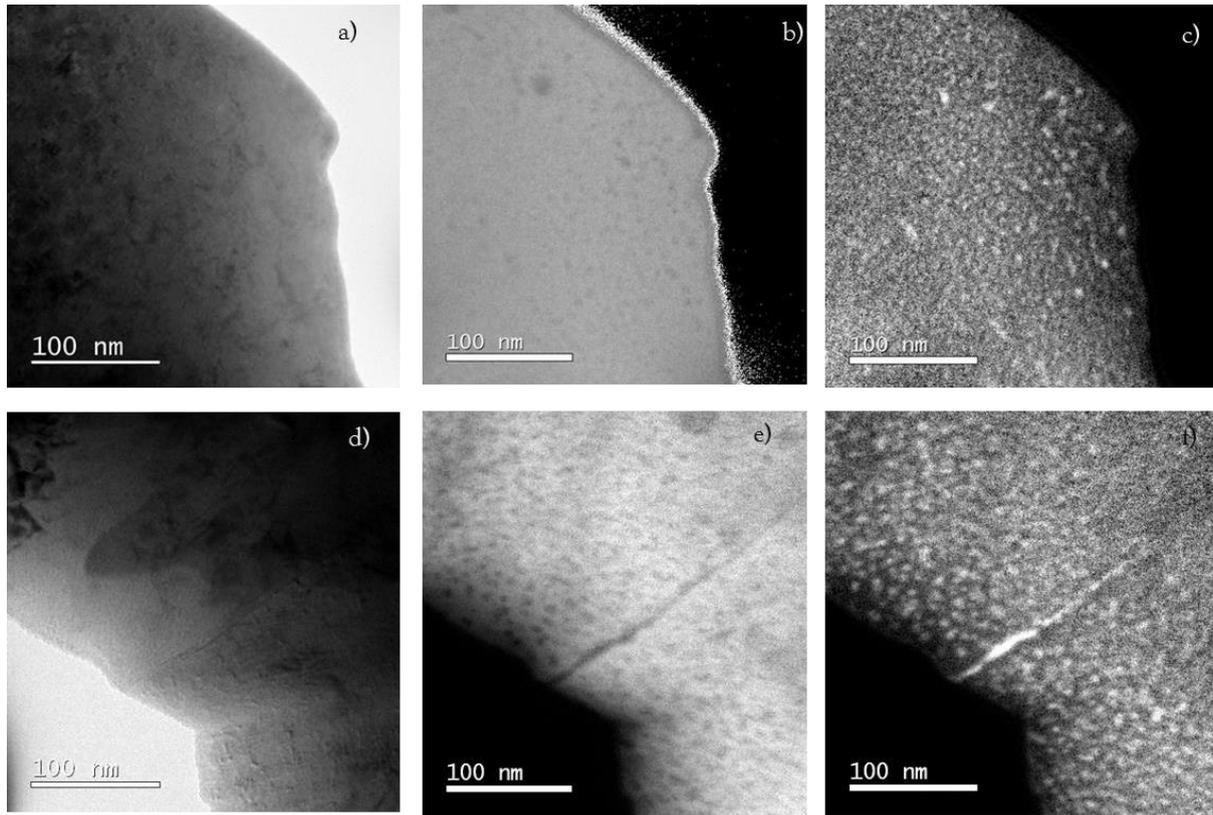


Figure 43 : Micrographies MET de la nuance Fe-18Cr-ODS filée vieillie à 450°C pendant 5000 et 10000 heures (a et d respectivement), cartographies réalisées en EFTEM sur la nuance Fe-18Cr-ODS vieillie à 450°C pendant 5000 et 10000 heures des éléments Fe (b et e respectivement) et Cr (c et f respectivement).

Tableau 6 : Mesures de la taille (diamètre) et de la densité volumique des précipités  $\alpha'$  présents dans la nuance Fe-18Cr-ODS filée vieillie à 450°C pendant 5000 heures et 10000 heures.

	450°C-5000 heures	450°C-10000 heures
Taille (diamètre en nm)	5,3±1,5	12±2
Densité ( $10^{22} \text{ m}^{-3}$ )	16,4	9

### 2.3. Influence de la température du vieillissement thermique sur la démixtion $\alpha$ - $\alpha'$

La figure 44 présente les évolutions du  $\Delta S$ , obtenu par PTE, de deux aciers, un Fe-14Cr-ODS (figure 44a) et un Fe-18Cr-ODS (figure 10b), vieillies à 400°C, 450°C et 500°C en fonction de la durée du vieillissement thermique. Les résultats montrent des évolutions différentes du  $\Delta S$  selon la température du vieillissement thermique pour les deux aciers.

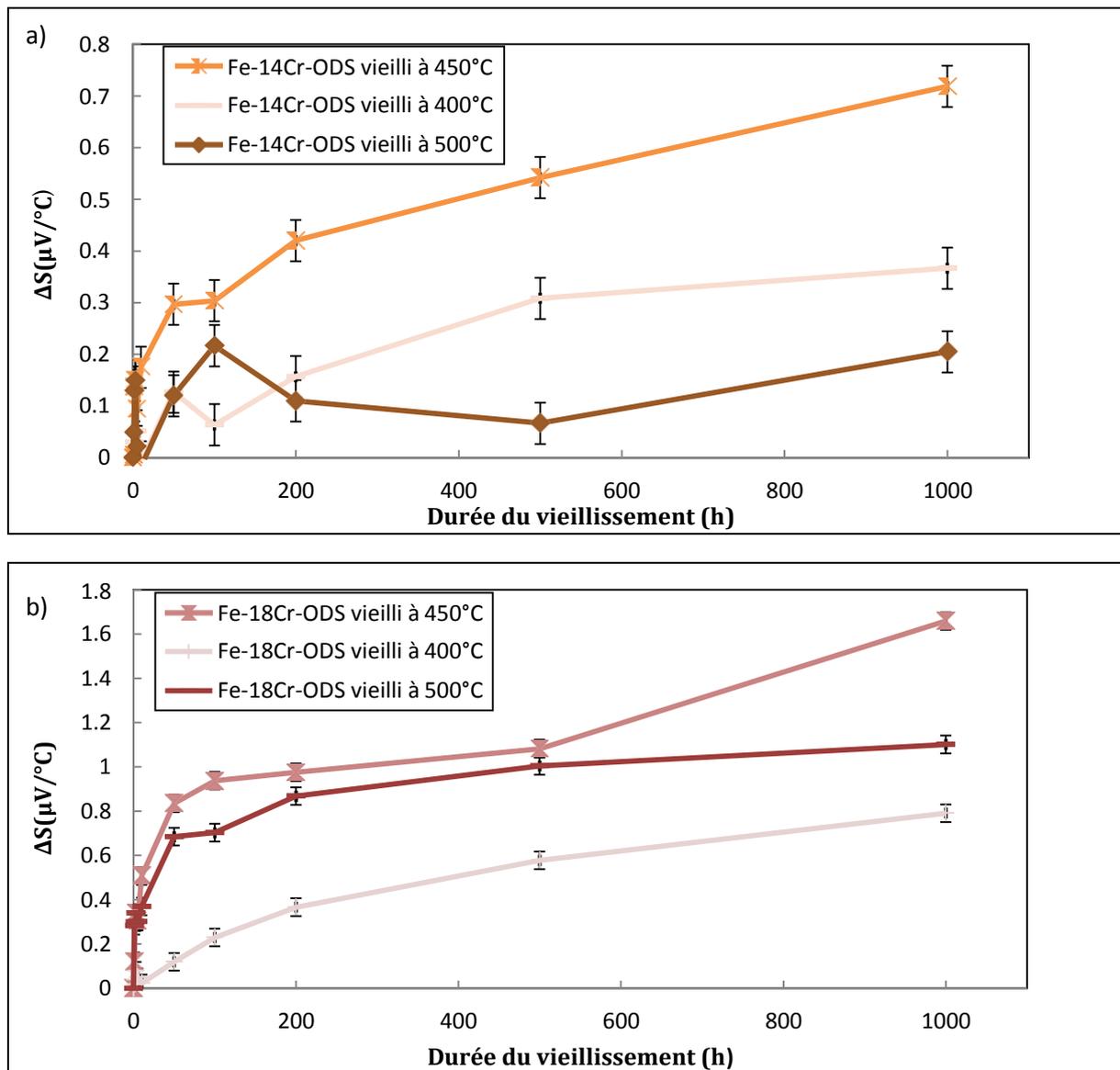


Figure 44 : Evolution du  $\Delta S$  de nuances Fe-14Cr-ODS (a) et Fe-18Cr-ODS filée (b) vieilles à 400°C, 450°C et 500°C en fonction de la durée du vieillissement thermique.

Tout d'abord comme déjà souligné paragraphe 2.1, on remarque que les valeurs de  $\Delta S$  pour l'acier à 14% de Cr vieilli à 500°C (figure 44a) sont relativement faibles, suggérant qu'aucune apparition de la phase  $\alpha'$  n'est survenue à cette température de vieillissement. Ensuite, on peut noter que les valeurs de  $\Delta S$  augmentent plus rapidement à 450°C qu'à 400°C suggérant une précipitation plus prononcée et plus rapide de la phase  $\alpha'$  à 450°C qu'à 400°C.

En ce qui concerne la nuance ODS à 18% de Cr (figure 44b), les valeurs de  $\Delta S$  augmentent pour les trois températures de vieillissement thermique, mais, de façon plus rapide à 450°C qu'à 500°C et enfin qu'à 400°C. Ces résultats suggèrent une apparition plus prononcée de la phase  $\alpha'$  à 450°C qu'à 500°C et 400°C (température qui conduit à l'apparition la moins

prononcée). Ces résultats peuvent être conciliés avec le diagramme de phase à condition de prendre également en compte les effets cinétiques. En effet la force motrice de précipitation à 500°C est faible, alors qu'elle est élevée à 400°C mais avec une cinétique faible, expliquant ainsi l'ordre croissant de précipitation entre 450°C, 500°C et 400°C.

En complément des résultats de PTE, des cycles de chauffage-refroidissement ont été réalisés et analysés par DSC sur les états vieillis à 400°C, 450°C et 500°C pendant 1000 heures sur ces mêmes nuances ODS à 14% de Cr (figure 45a) et 18% de Cr (figure 45b). Lors du chauffage de l'état vieilli à 400°C, les deux aciers exhibent un léger pic endothermique, illustrant la dissolution de la phase  $\alpha'$  et confirmant par conséquent sa présence initiale dans le matériau. Ces pics endothermiques ont été également observés à l'état vieilli à 450°C pour les deux nuances, ainsi qu'à l'état vieilli à 500°C pour la nuance ODS à 18% de Cr. Pour la nuance ODS à 14% de Cr à l'état vieilli à 500°C aucun pic ne semble présent, suggérant bien que la phase  $\alpha'$  ne s'est pas formée à cette température dans cet acier ODS, en bon accord avec les résultats de PTE. D'un point de vue général, il a été noté que la température de dissolution de la phase  $\alpha'$  augmente avec la température du vieillissement thermique.

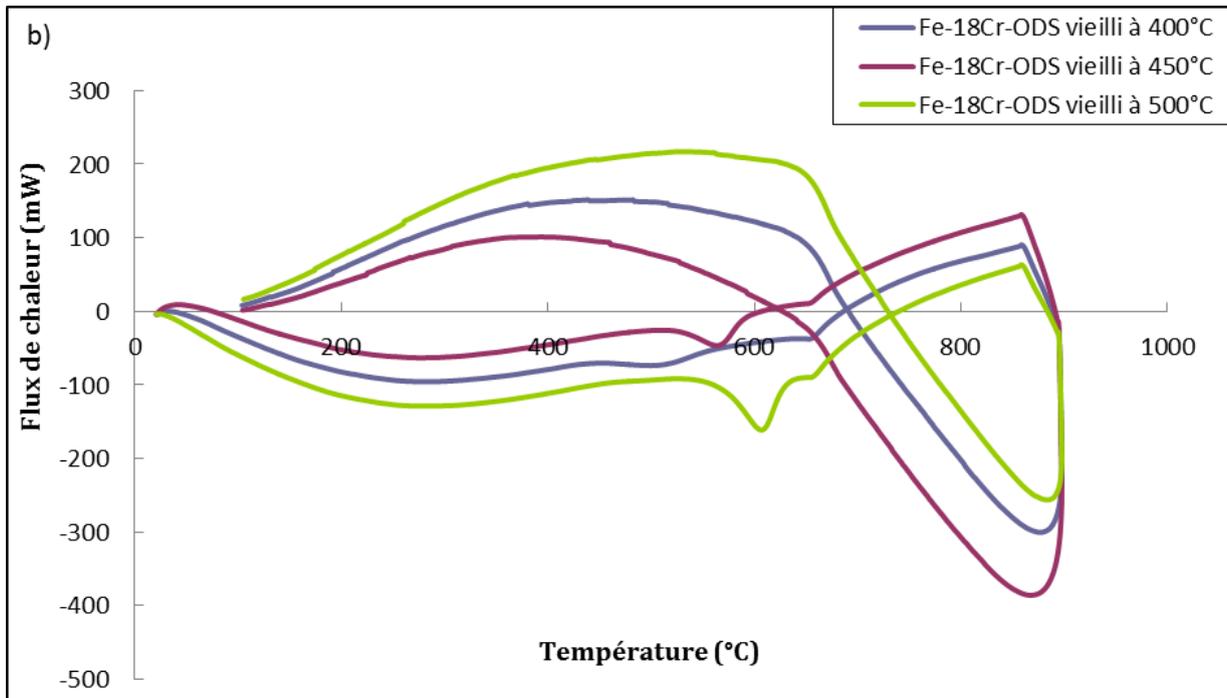
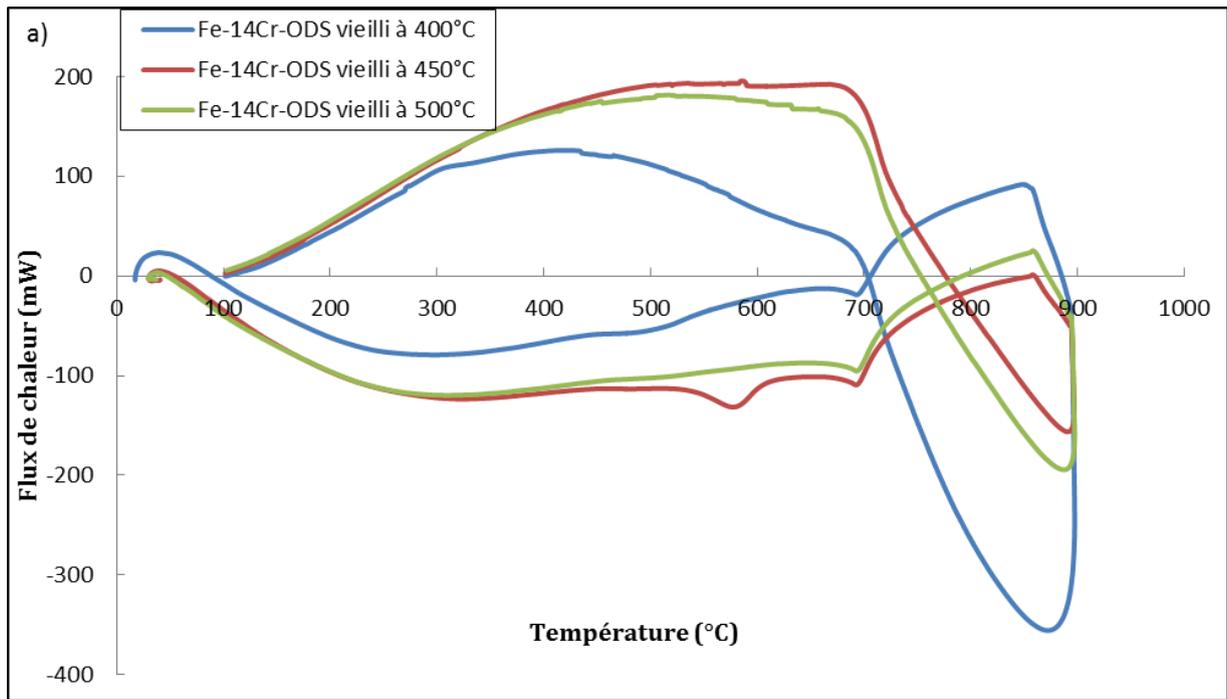
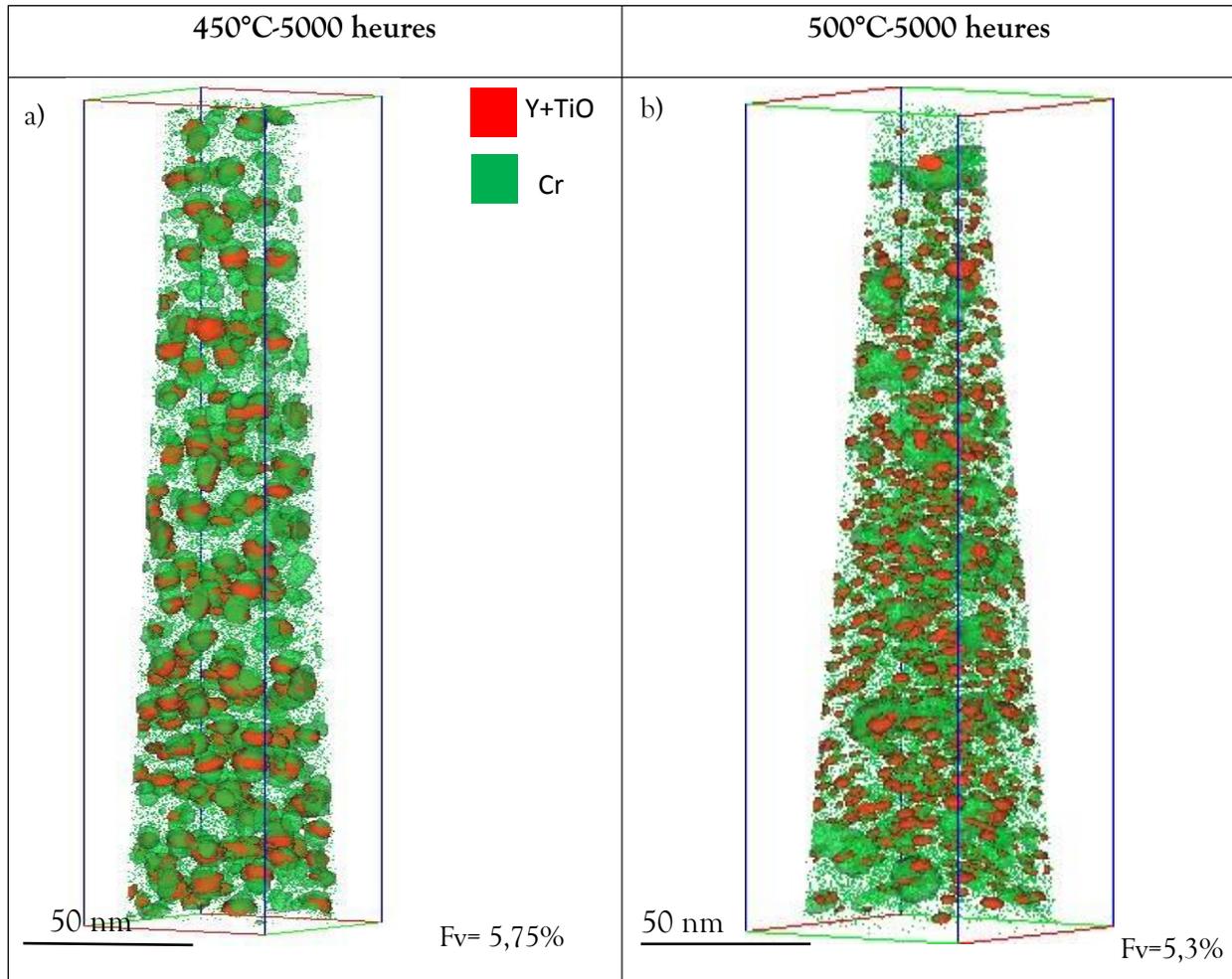


Figure 45 : Cycles obtenus par calorimétrie différentielle à balayage pour la nuance ODS Fe-14Cr-ODS(a) et Fe-18Cr-ODS (b) sur les états vieillis à 400°C, 450°C et 500°C pendant 1000 h.

La figure 46 montre des reconstructions en 3D en sonde atomique de l'acier Fe-18Cr-ODS vieilli à 450°C (a) et 500°C (b) pendant 5000 heures. Ces reconstructions mettent en évidence la présence de clusters riches en Cr (précipités  $\alpha'$ ) dans le matériau après vieillissement à ces deux températures. La taille des précipités augmente apparemment avec la température de

vieillessement, puisque cette dernière est estimée à 5,1 nm à 450°C et 8,9 nm à 500°C (tailles des précipités formés dans la matrice). La densité de ces précipités n'a pas été calculée pour les raisons indiquées plus haut. Toutefois les valeurs de la fraction volumique ont été estimées et sont reportées sur la figure 46. Il apparait qu'elle diminue en augmentant la température (passant de 5,75% à 450°C à 5,3% à 500°C). Cette évolution de la fraction volumique couplée à l'évolution de la taille des grains suggère une densité plus importante après vieillissement à 450°C qu'à 500°C, comme semble le suggérer l'observation des reconstructions SAT 3D (figure 46).



**Figure 46 : Reconstruction SAT en 3D en isoconcentration en Cr (22%) et en densité Ti+TiO (0,7%) après un vieillissement thermique à 450°C (a) et à 500°C (b) pendant 5000 heures de l'acier Fe-18Cr-ODS filée.**

En complément des résultats de sonde atomique, des cartographies par imagerie filtrée au seuil du chrome pour l'acier Fe-18Cr-ODS vieilli à 450°C et à 500°C pendant 5000 heures ont été réalisées et sont présentées sur la figure 47. On observe très distinctement l'effet de la

température et on confirme les tendances indiquées par les analyses SAT, puisque la densité des particules  $\alpha'$  est nettement supérieure à 450°C qu'à 500°C après 5000 heures de recuit. Le tableau 7 présente la taille moyenne et la densité (calculées aussi avec Visilog) des phases  $\alpha'$  présentes dans cette nuance. La différence entre les valeurs mesurées avec IVAS et les valeurs calculées par Visilog est liée certainement à des incertitudes expérimentales.

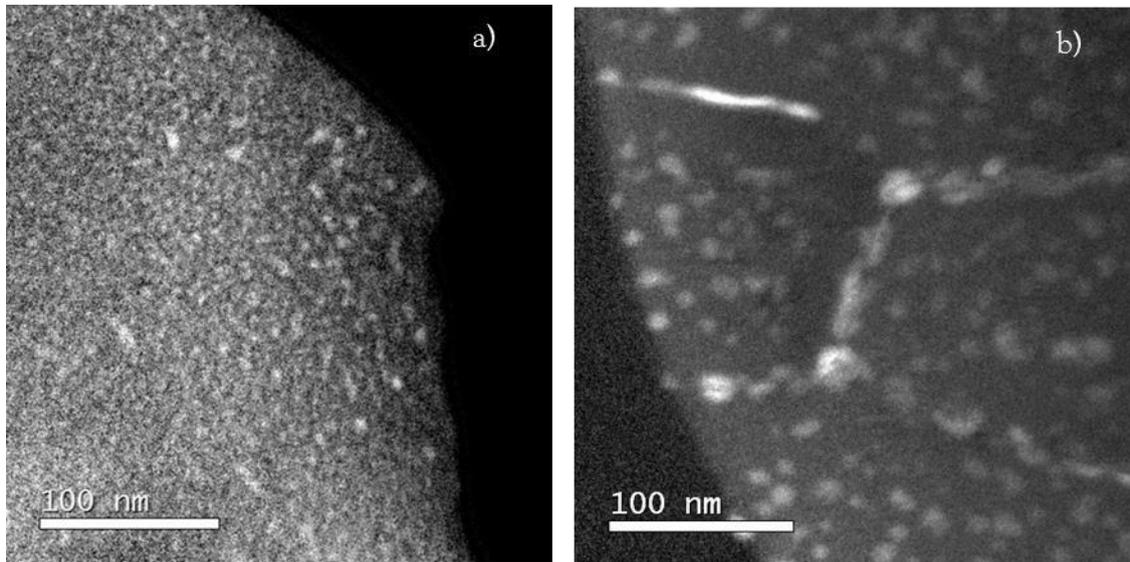


Figure 47 : Cartographies du Cr réalisées en EFTEM sur la nuance Fe-18Cr-ODS filée vieillie à 450°C (a) et 500°C (b) pendant 5000 heures.

Tableau 7 : Mesure de la taille (diamètre) et de la densité volumique des précipités  $\alpha'$  de la nuance Fe-18Cr-ODS vieillie à 450°C et à 500°C pendant 5000 heures.

	450°C-5000 heures	500°C-5000 heures
Taille (diamètre en nm)	5,3±1,5	18±3
Densité ( $10^{22} \text{ m}^{-3}$ )	16,4	9,05

Les cartographies de la nuance Fe-14Cr-ODS vieillie à 500°C pendant 5000 heures (figure 48), montrent qu'aucun enrichissement local en chrome n'est observé, confirmant l'absence de précipitation de la phase  $\alpha'$  dans cette nuance vieillie à 500°C pendant 5000 heures, en accord avec la faible évolution notée sur le pouvoir thermoélectrique, ainsi que le thermogramme obtenu en DSC (figure 45a).

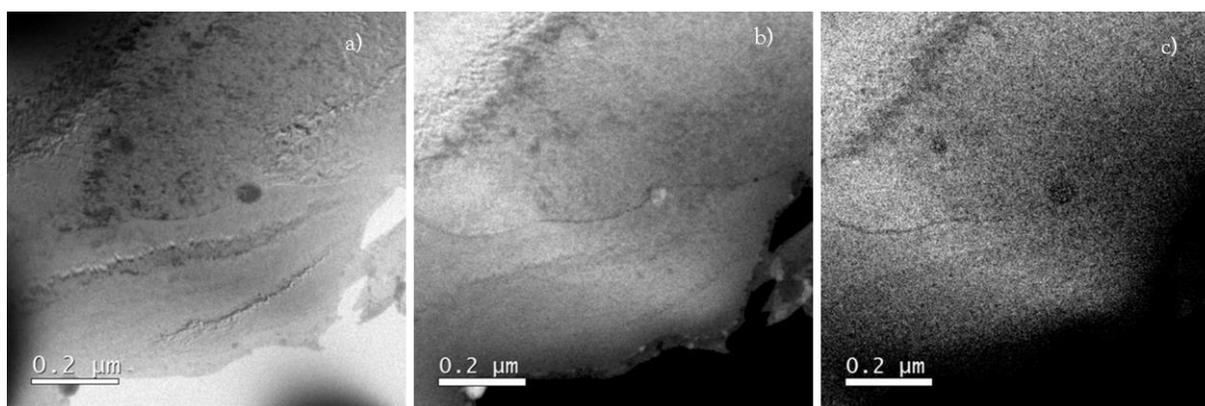


Figure 48 : (a) Micrographie MET de la nuance Fe-14Cr-ODS vieillie à 500°C pendant 5000 heures, cartographies des éléments Fe (b) et Cr (c) réalisées en EFTEM sur la nuance Fe-14Cr-ODS vieillie à 500°C pendant 5000 heures.

#### 2.4. Effet de la teneur en Cr

La figure 44, qui présente l'évolution de  $\Delta S$  des aciers Fe-9Cr-ODS, Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS en fonction de la durée du vieillissement thermique pour les trois températures 400°C, 450°C et 500°C, montrent des évolutions très différentes pour les trois matériaux à différents teneurs en Cr : ainsi pour toutes les températures, la courbe de la nuance Fe-18Cr-ODS présente systématiquement une pente plus importante que la nuance Fe-14Cr-ODS, elle-même supérieure à celle de la nuance Fe-9Cr-ODS (voir courbes 44 a, b et c). Ces résultats suggèrent que l'augmentation de la teneur en Cr accélère la formation de la phase  $\alpha'$ .

Afin d'étoffer les résultats du PTE, des expériences de DSC ont été réalisées sur trois matériaux ODS à 9%, 14% et 18% de Cr, vieillis à 450°C pendant 200 heures. Les cycles de chauffage-refroidissement correspondant à chacun de ces matériaux sont présentés sur la figure 49a. L'acier ODS à 9% de Cr ne présente aucun pic lors du cycle de chauffage. En ce qui concerne l'acier ODS à 14% de Cr, un léger pic endothermique apparaît à environ 559°C, suggérant une faible fraction volumique de précipités  $\alpha'$ . Concernant l'acier ODS à 18% Cr, un pic endothermique avec une aire plus importante a été observé à environ 556°C. Les calculs des enthalpies de dissolution montrent que l'enthalpie associée à la dissolution des phases  $\alpha'$  augmente avec la teneur en Cr (figure 49b). Ceci signifie que la fraction volumique de la phase  $\alpha'$  augmente avec la teneur en Cr.

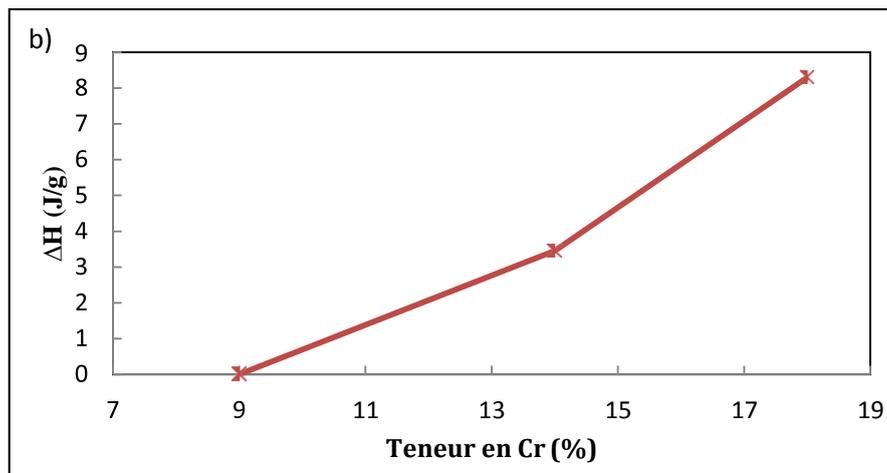
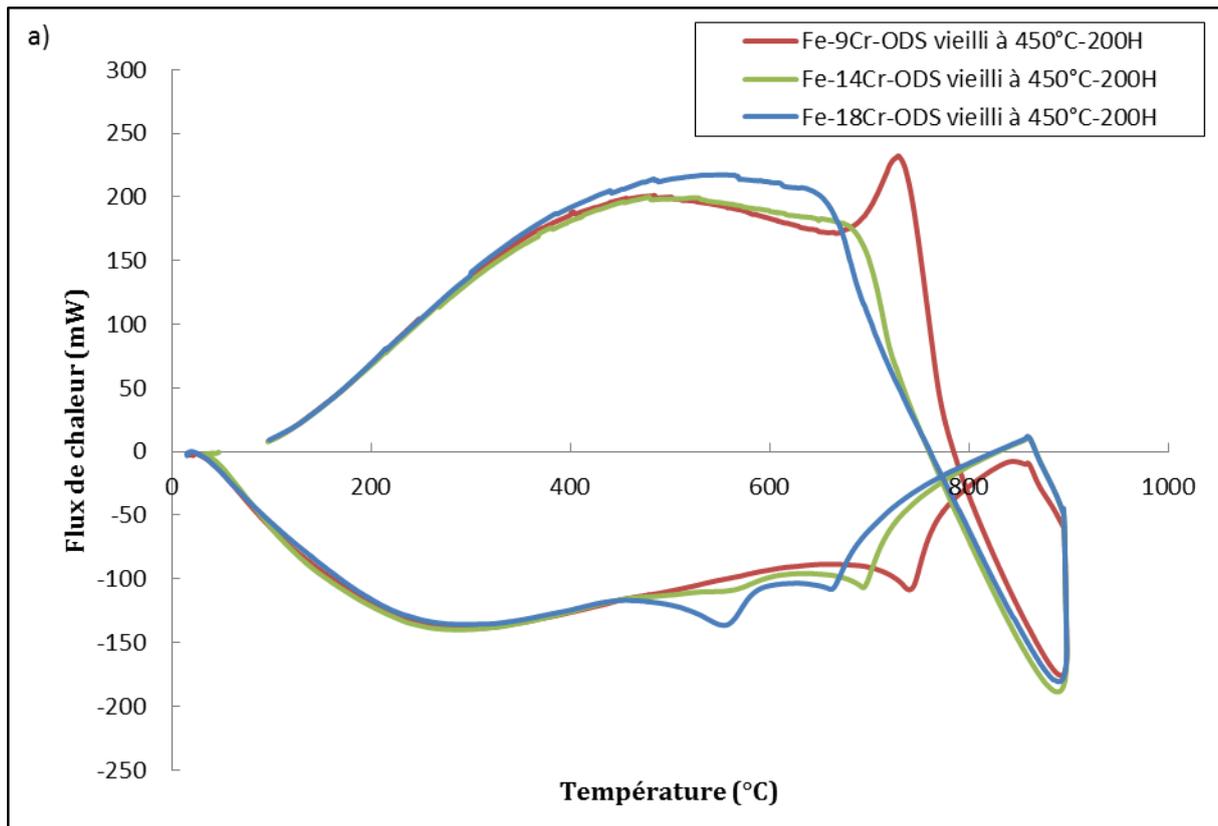


Figure 49 : (a) Cycles obtenus par calorimétrie différentielle à balayage pour les aciers ODS à 9%Cr, à 14%Cr et à 18%Cr vieillis à 450°C pendant 200 h, (b) Evolution de l'enthalpie de dissolution de la phase  $\alpha'$  en fonction de la teneur en Cr.

De plus, la figure 50 montre la reconstruction en 3D en isoconcentration (22%) en chrome des alliages non renforcés : Fe-14Cr et Fe-18Cr, vieillis à 450°C pendant 5000 heures. Des précipités  $\alpha'$  ont été observés dans les deux nuances. Il semblerait que la nuance à 18% de Cr soit plus dense en phase  $\alpha'$  que celle à 14% de Cr.

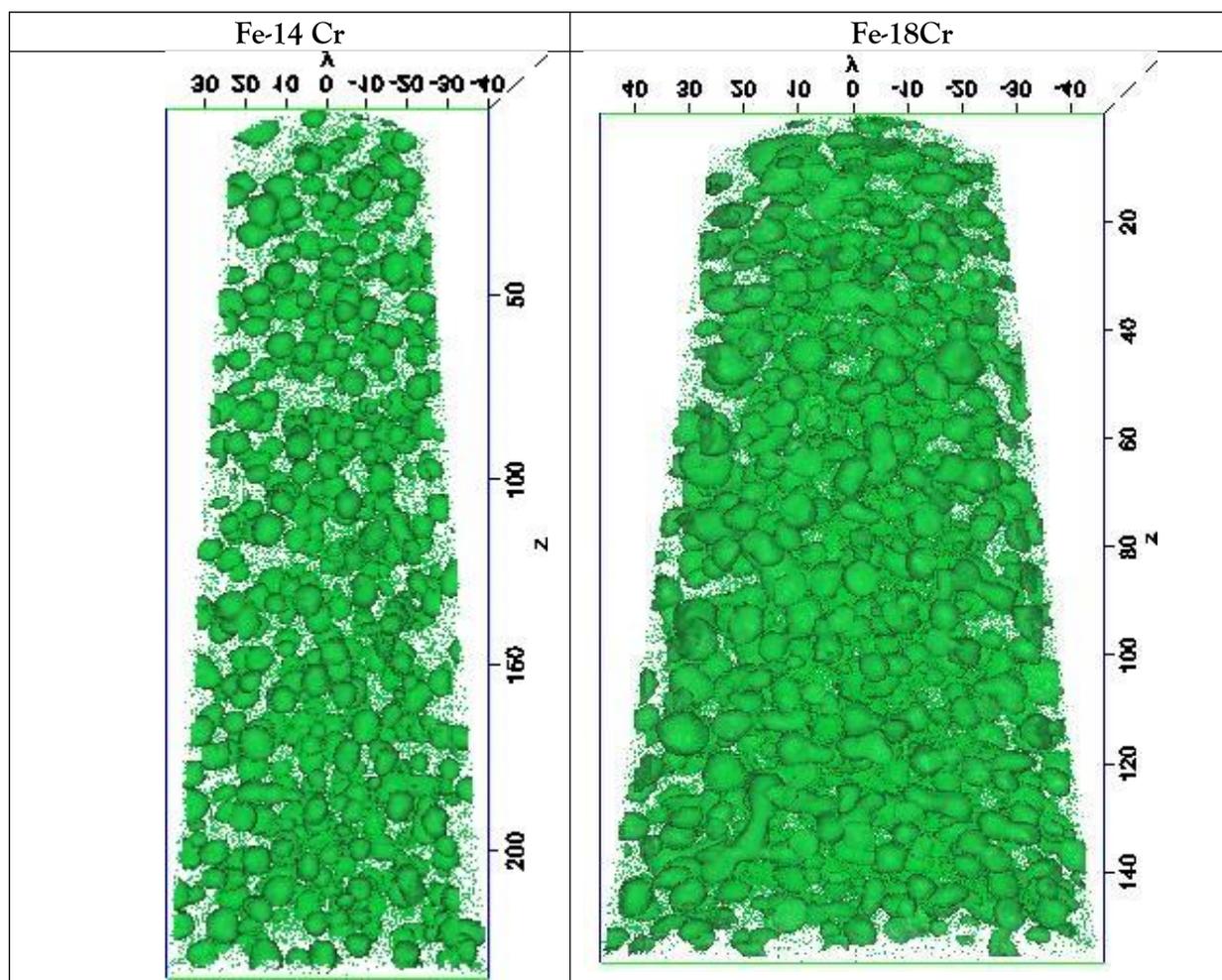


Figure 50 : Reconstruction en 3D en isoconcentration en Cr (22%) après un vieillissement thermique à 450°C pendant 5000 heures de deux aciers non renforcés Fe-14Cr et Fe-18Cr.

Le tableau 8 rassemble les valeurs des densités, rayons et fractions volumiques des phases  $\alpha'$  pour les deux matériaux à l'état vieilli à 450°C pendant 5000 heures. Il apparaît que la densité et la fraction volumique de la phase  $\alpha'$  sont plus importantes dans l'acier à 18% de Cr que dans l'acier à 14% de Cr. En revanche, aucune différence significative de taille pour les deux matériaux n'a été détectée.

Tableau 8 : Tableau récapitulant les valeurs caractéristiques de la cinétique de précipitation  $\alpha'$  après un vieillissement thermique à 450°C pendant 5000 heures de deux aciers non renforcés Fe-14Cr et Fe-18Cr.

Matériaux	Taille (rayon en nm)	Densité ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	Fraction volumique (%)
Fe-14Cr	3,53±0,64	9,42±1,5	9,5
Fe-18Cr	3,41±1,19	11,5±5,9	14,9

## 2.5. Effet des nano-oxydes

### *Structure d'interfaces des nano-oxydes*

Il est important de connaître la nature des interfaces entre la matrice et les nano-oxydes, car ces dernières peuvent servir de site de germination des phases  $\alpha'$ , et donc influencer sur leur précipitation.

Les nano-renforts observés dans les nuances d'aciers ODS étudiés présentent différentes structures interfaciales avec la matrice pouvant être classées comme cohérentes, semi-cohérentes et incohérentes. En utilisant la MET-HR, il a été montré que le degré de cohérence des nanoparticules dépend de leur taille (figure 51). Les plus gros précipités ( $d > 20 \text{ nm}$ ) sont sphériques et incohérents avec la matrice, alors que les petites particules ( $d < 10 \text{ nm}$ ) sont facettées et semi-cohérentes avec la matrice ferritique [2]. De plus, Ribis [3] suggère que les nano-oxydes de plus petite taille (= 2 nm) de l'ODS 14%Cr J05 sont de maille cubique et cohérents avec la matrice. Ce résultat est par ailleurs confirmé par Hirata et al. [4] et Ciston et al. [5] qui montrent par MET-HR que les nano-oxydes de 2 à 4 nm des ODS 14YWT et MA957 sont cohérents avec la matrice.

Il est raisonnable de penser que les interfaces incohérentes et semi-cohérentes, bien plus que les interfaces cohérentes, seront des sites de germination pour les particules de phase  $\alpha'$ . Les particules deviennent semi-cohérentes pour des tailles d'environ 5 nm. Ces particules incohérentes et semi-cohérentes sont en quantité relativement importante dans le matériau. L'effet de ces particules sur la cinétique de précipitation des phases  $\alpha'$  est de fait étudié par sonde atomique.

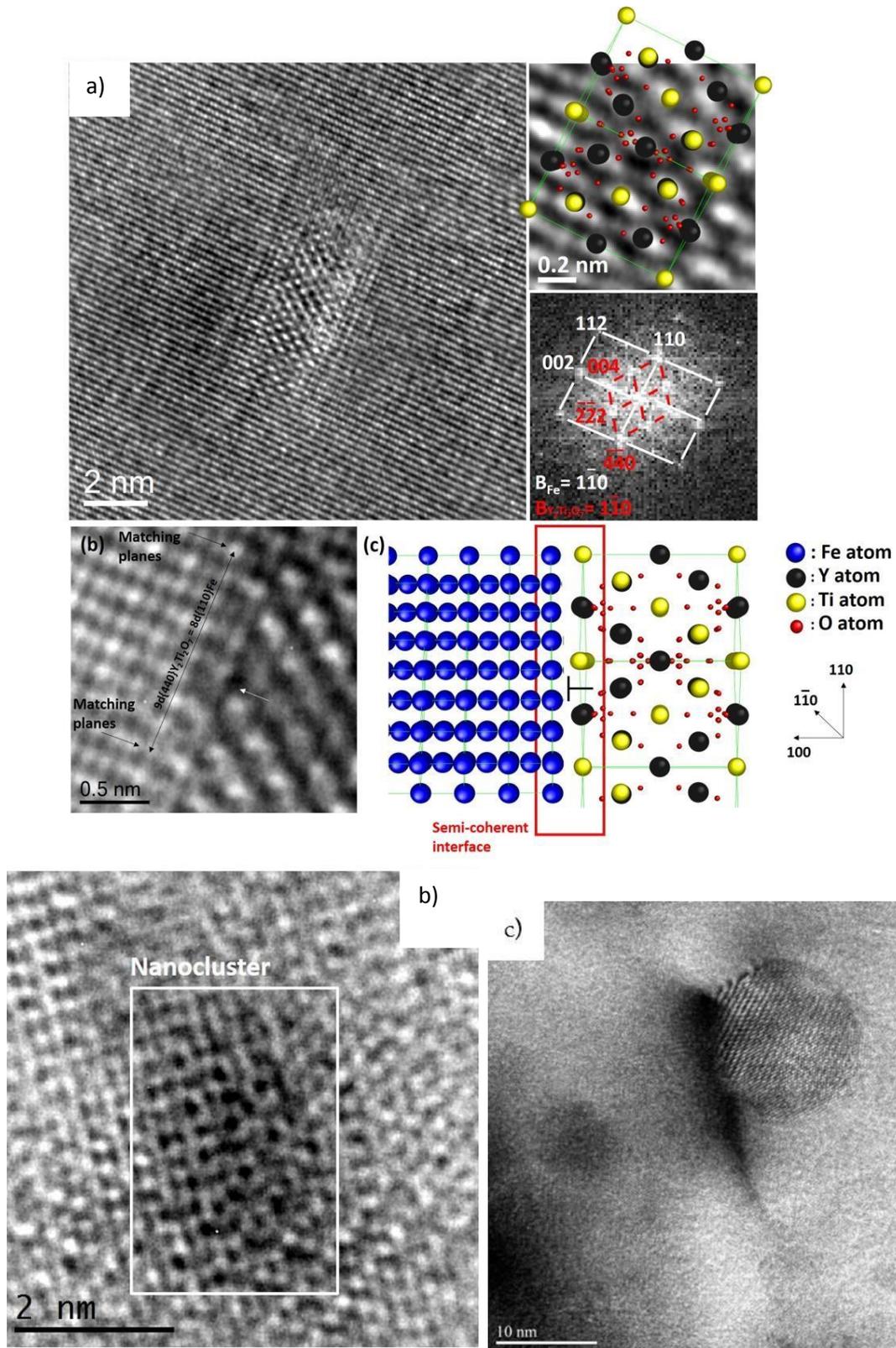


Figure 51 : Etude par MET-HR de la structure d'interface des nano-renforts : (a) précipité semi-cohérent dans l'acier Fe-14Cr ODS [4], (b) nanocluster cohérent dans l'acier Fe-14Cr ODS et (c) gros précipité incohérent observé dans l'acier Fe-18Cr-ODS filé.

Caractérisations par SAT et EFTEM des interactions entre nano-oxydes et phase  $\alpha'$

La figure 52 (a) montre très clairement que certains nano-oxydes sont liés à des phases  $\alpha'$ , suggérant que ces dernières ont germé à leurs interfaces. Un profil de concentration en Cr (vert), Fe (bleu) et Ti (rouge) montre clairement un enrichissement en Cr aux abords du nano-oxyde, mais pas sur toute la surface.

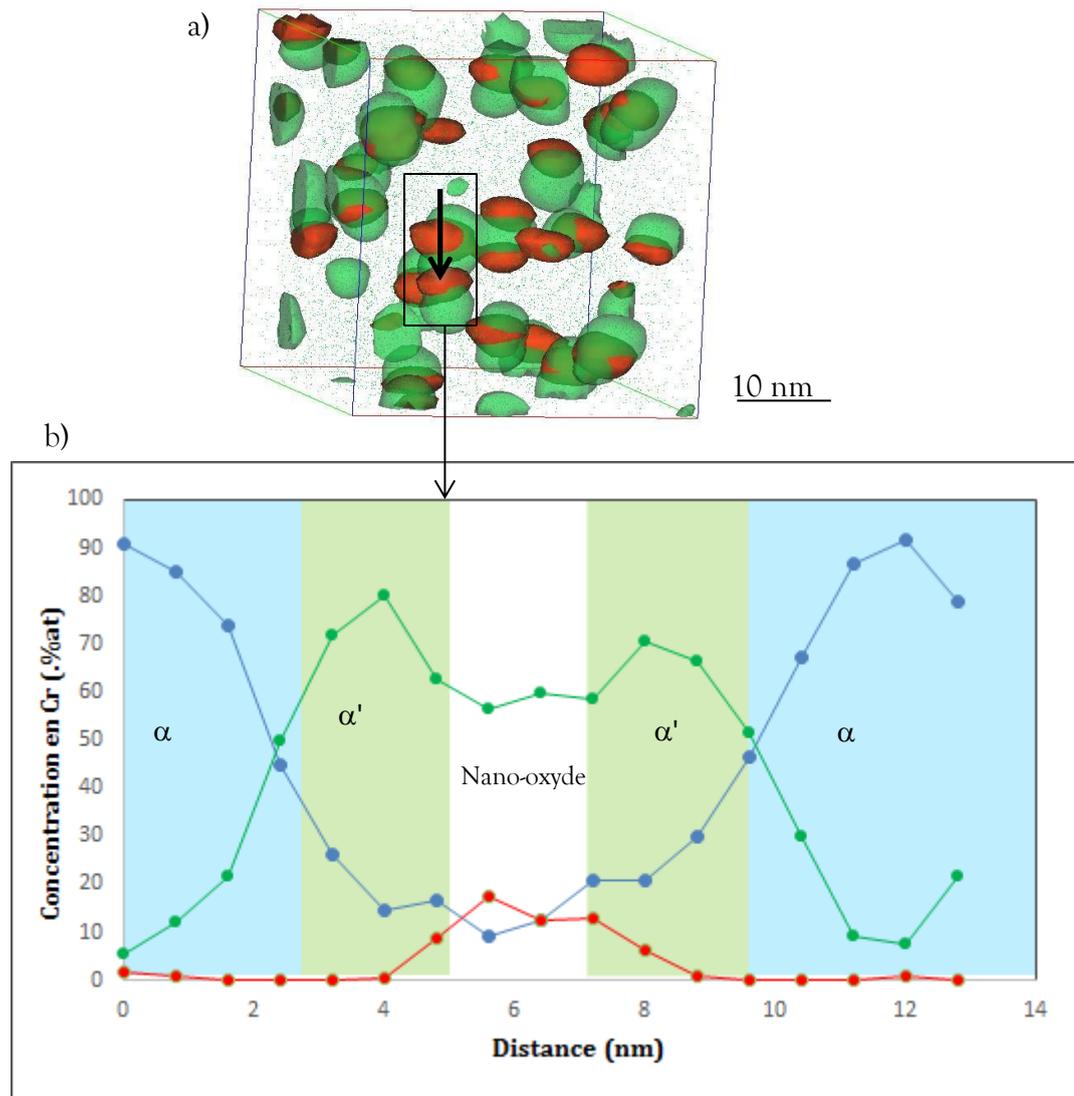


Figure 52 : (a) Reconstruction en 3D (en isoconcentration (22%) en Cr (en vert) et en isodensité (0,7%) en Y+TiO (en rouge)) ( $40 \times 40 \times 40 \text{ nm}^3$ ) après un vieillissement à  $450^\circ\text{C}$  pendant 5000 h de l'acier Fe-14Cr-ODS, (b) Profil de concentration en Cr (en vert), en fer (en bleu) et en Ti (en rouge) à travers un précipité  $\alpha'$ .

Afin de mieux identifier les interactions entre nano-oxydes et phase  $\alpha'$ , des cartographies chimiques obtenues par EFTEM ont été réalisées sur la nuance renforcée à 18% de Cr à l'état vieilli à 500°C pendant 5000 heures. Les cartographies du Ti, du Cr et du Fe sont présentées sur la figure 53. Nous confirmons la formation des phases  $\alpha'$  aux interfaces de certaines particules d'oxydes. On distingue clairement plusieurs phases  $\alpha'$  formées autour d'une seule et même particule d'oxyde.

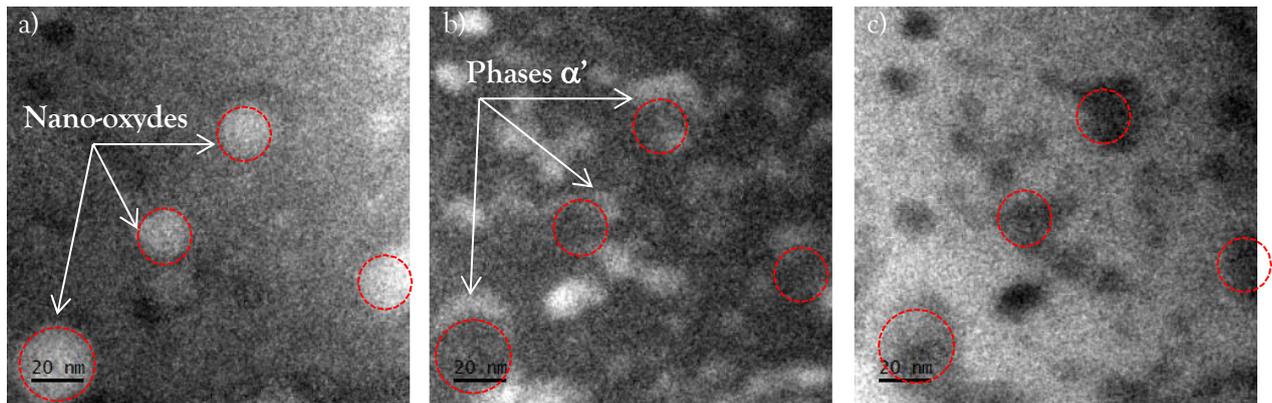


Figure 53: Cartographies des éléments Ti (a), Cr (b) et Fe (c) en EFTEM sur la nuance Fe- 18Cr- ODS vieilli à 500°C pendant 5000 h : mise en évidence de la précipitation hétérogène des phases  $\alpha'$  dans une nuance renforcée.

#### *Effet des nano-oxydes sur la cinétique de précipitation des phases $\alpha'$*

La figure 54 montre l'évolution du  $\Delta S$  de la nuance renforcée Fe-18Cr-ODS et celle de la nuance non renforcée Fe-18Cr, vieilles à 450°C, en fonction de la durée du vieillissement thermique. Pour les premières heures du vieillissement thermique (d'une heure jusqu'à 5 heures), les deux nuances montrent une évolution similaire. Puis, la courbe de l'acier renforcé évolue plus rapidement que la courbe de l'acier non renforcé. Ceci tend à démontrer que les renforts influent bien sur la précipitation de la phase  $\alpha'$  et semblent accélérer cette dernière. Compte tenu des observations précédentes on peut penser que les interfaces oxyde-matrice peuvent servir de sites de germination hétérogène.

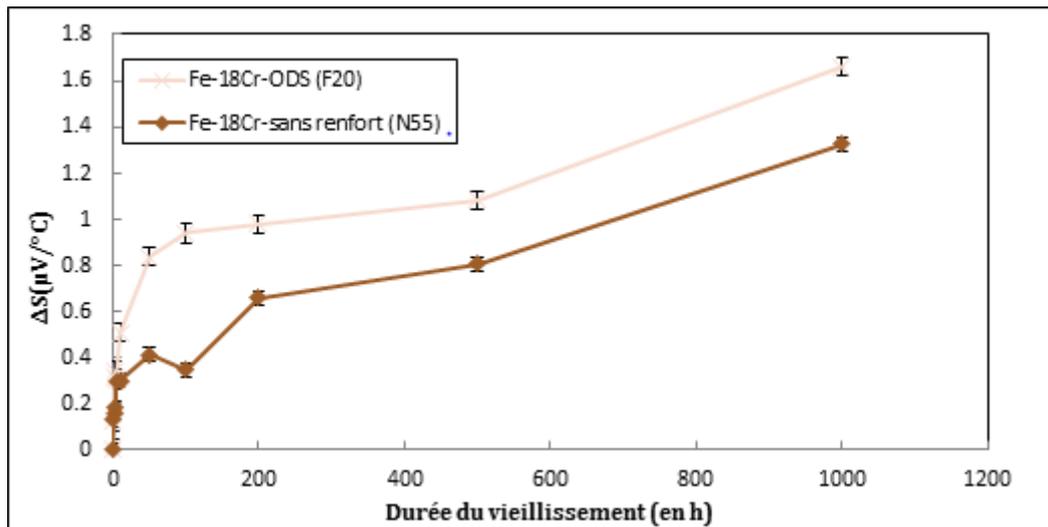


Figure 54 : Evolution du  $\Delta S$  de deux nuances Fe-18Cr-ODS (avec renfort) et d'une nuance Fe-18Cr (sans renfort) vieilles à 450°C, en fonction de la durée du vieillissement thermique.

En complément des résultats de PTE, deux cycles de chauffage-refroidissement ont été réalisés sur deux aciers à 14% de Cr : un acier renforcé (Fe-14Cr-ODS) et un acier non renforcé (Fe-14Cr), vieillis à 400°C pendant 200 h (figure 55). Sur la courbe de l'acier renforcé, un pic endothermique a été observé à environ 500°C, indiquant la dissolution des précipités  $\alpha'$  et donc leur présence initiale. En revanche, aucun pic n'a été détecté pour la nuance non renforcée. La présence de la phase  $\alpha'$  est donc vraisemblablement exclue dans la nuance non renforcée vieillie aux mêmes conditions. Ceci permet de conclure que les nano-renforts semblent avoir un effet notable sur la précipitation de la phase  $\alpha'$  en favorisant la formation de ces dernières.

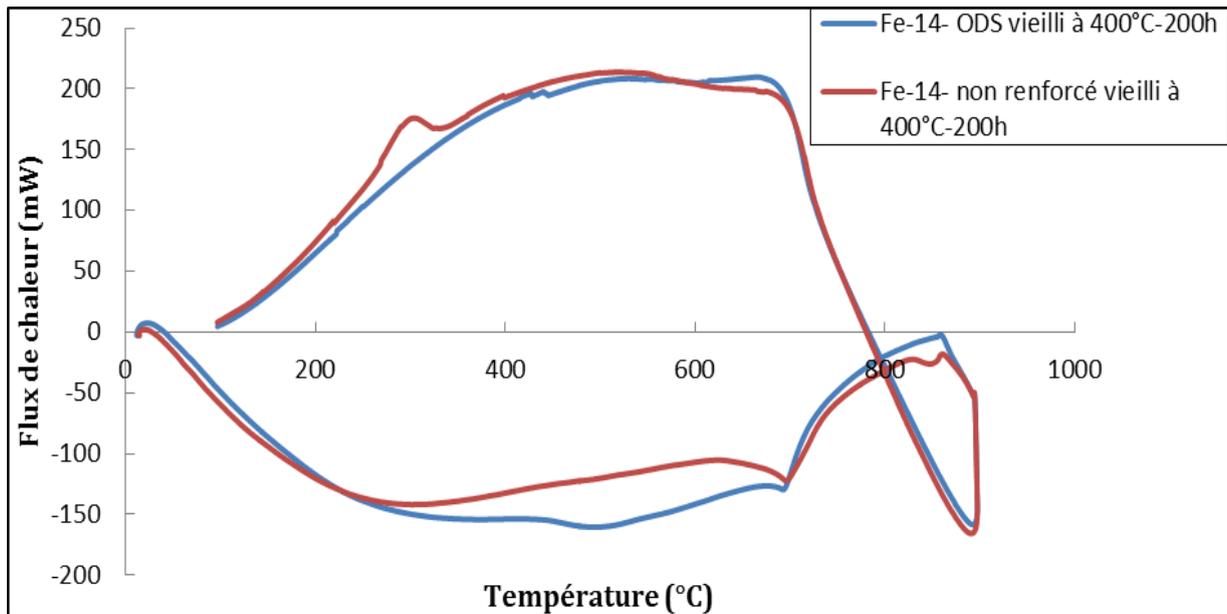


Figure 55 : Cycles de chauffage-refroidissement obtenus par calorimétrie différentielle à balayage pour la nuance ODS à 14%Cr et la nuance à 14%Cr non renforcée, vieilles à 400°C pendant 200 h.

### III. DISCUSSION

La présence de la phase  $\alpha'$  a été mise en évidence par différentes techniques de caractérisations après vieillissement thermique dans les nuances ODS et non ODS à 14 et à 18% de Cr. Il en ressort que les caractéristiques de précipitation de cette phase dépendent de plusieurs facteurs, comme la durée et la température de vieillissement, la teneur en Cr, ou encore la présence initiale des nano-oxydes, faisant l'objet de la discussion ci-dessous.

#### *Influence de la durée du vieillissement thermique*

Les résultats que nous avons obtenus (Partie 2.2), nous indiquent que la durée du vieillissement a un effet notable sur la cinétique de formation des phases  $\alpha'$ . D'après les mesures de PTE, cette dernière commence à apparaître dès les 10 premières heures pour la nuance renforcée à 18% de Cr et autour des 50 heures de vieillissement pour l'acier à 14% de Cr, tous deux vieillis à 450°C. Des résultats similaires ont déjà été mis en évidence : Capdevila [6] indique que la phase  $\alpha'$  apparaît dès les 10 premières heures pour une nuance ODS à 20% de Cr (appelée PM2000) vieillie à 450°C.

Nous avons également montré que la taille et la fraction volumique des précipités  $\alpha'$  augmentent avec la durée du vieillissement thermique. Afin de savoir si l'évolution en taille des

particules suit un régime de mûrissement d'Ostwald, l'évolution temporelle du rayon moyen des particules élevé au cube ( $R^3$ ) est représentée figure 56. Une dépendance linéaire de  $R^3$  en fonction du temps de vieillissement est observée pour les deux nuances (en tenant compte de la barre d'erreur pour la nuance à 18%Cr).

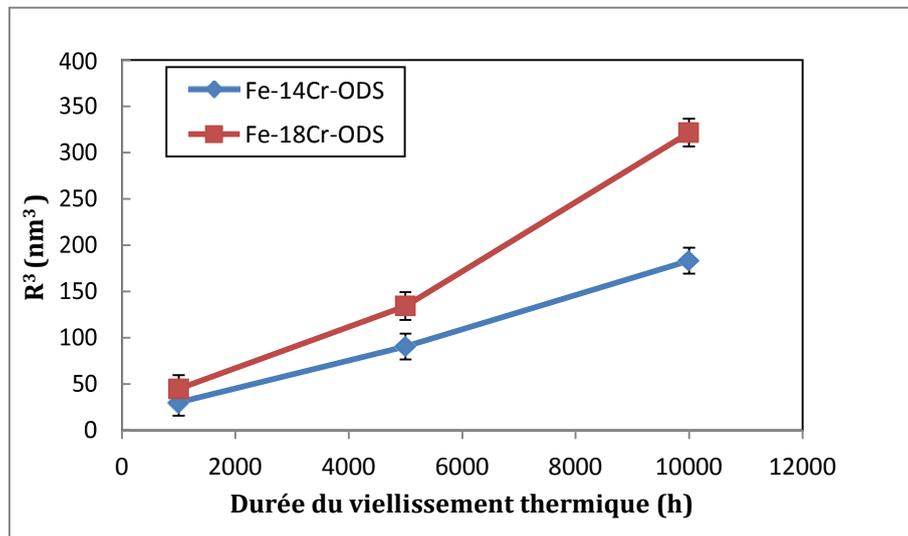


Figure 56 : Evolution du rayon moyen  $R^3$  des phases  $\alpha'$  des aciers Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS filé vieillis à 450°C en fonction de la durée du vieillissement thermique.

Il a aussi été montré que la densité diminue avec la durée du vieillissement thermique. L'évolution en fonction du temps de cette dernière est présentée sur la figure 57. Malheureusement, seuls deux points sont disponibles, ne nous permettant pas de conclure quant à la linéarité de la densité en fonction de  $1/t$ .

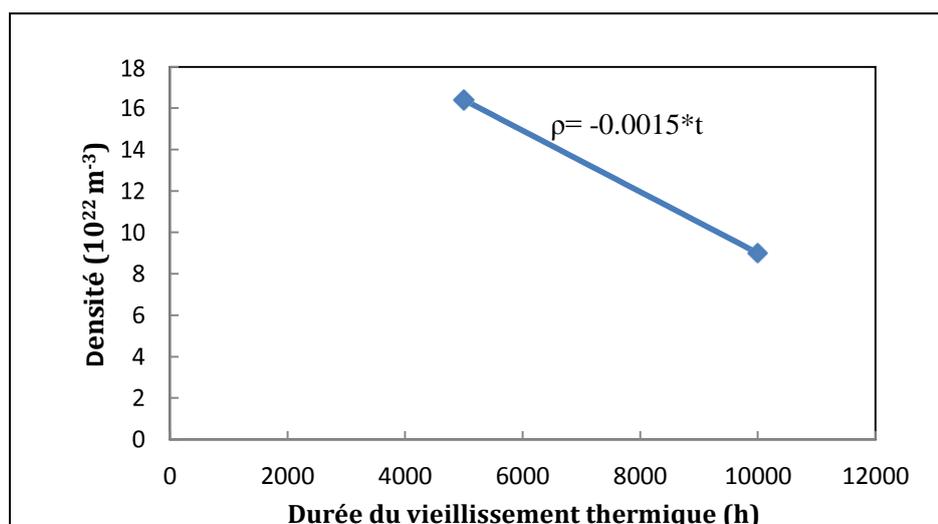


Figure 57 : Evolution de la densité des phases  $\alpha'$  de l'acier Fe-18Cr-ODS vieilli à 450°C en

### **fonction de la durée du vieillissement thermique.**

En dépit du manque d'information sur l'évolution de la densité, ce type de dépendance est caractéristique du régime de mûrissement d'Ostwald [7, 8] décrit par la théorie LSW (Lifshitz, Slyozov et Wagner). Capdevila et al [6] ont également montré que l'augmentation de la taille des précipités  $\alpha'$  avec la durée du vieillissement thermique et la chute de la densité dans une nuance d'aciers ODS à 20% de chrome (PM2000) vieillie à 435°C pendant 100, 1000 et 3600 heures correspond bien à un régime de mûrissement d'Ostwald. Ces constatations sont en accord avec la théorie classique de la précipitation qui indique qu'après la phase de germination s'ensuit une phase de croissance coalescence au cours de laquelle la taille du précipité moyen croit tandis que la densité de précipités diminue.

### ***Influence de la température***

Les résultats obtenus par PTE et DSC indiquent que la cinétique de précipitation de la phase  $\alpha'$  dépend fortement de la température du vieillissement thermique. La figure 58 montre l'évolution de l'enthalpie de dissolution des phases  $\alpha'$  en fonction de la température du vieillissement thermique. Nous remarquons que l'enthalpie est plus importante à 450°C qu'à 400°C et 500°C. De fait, une telle évolution de l'enthalpie suggère que la fraction volumique des phases  $\alpha'$  est plus importante à 450°C qu'à 400 et 500°C. De plus, les résultats PTE ont montré que la précipitation de cette phase est plus prononcée et plus rapide à 450°C qu'à 400°C et qu'à 500°C pour les deux nuances renforcées à 14 et 18 % de Cr.

Afin d'expliquer cette différence entre température, on peut notamment penser qu'à 500°C la force motrice d'apparition de la phase  $\alpha'$  n'est pas suffisante (voir diagramme de phase sur la figure 59) et qu'en revanche à 400°C la force motrice est suffisante mais pour des raisons cinétiques cette dernière a du mal à se former. Puisque 450°C est une température suffisamment élevée pour déclencher la diffusion et suffisamment basse pour permettre une force motrice de germination, il est normal qu'à cette température l'enthalpie soit la plus élevée car elle doit être assez proche du nez de précipitation pour cette teneur en chrome. Par ailleurs, il est à noter que la phase  $\alpha'$  n'a pas été observée (en EFTEM) dans la nuance renforcée à 14% de Cr vieillie à 500°C pendant 5000 heures, en accord avec la faible évolution notée sur le pouvoir thermoélectrique, ainsi que la valeur nulle de l'enthalpie (voir figure 58). A partir de ces résultats, on peut conclure que 450°C est la température la plus favorable pour la précipitation des phases  $\alpha'$ . Ces résultats sont cohérents avec le diagramme de phase (figure 59).

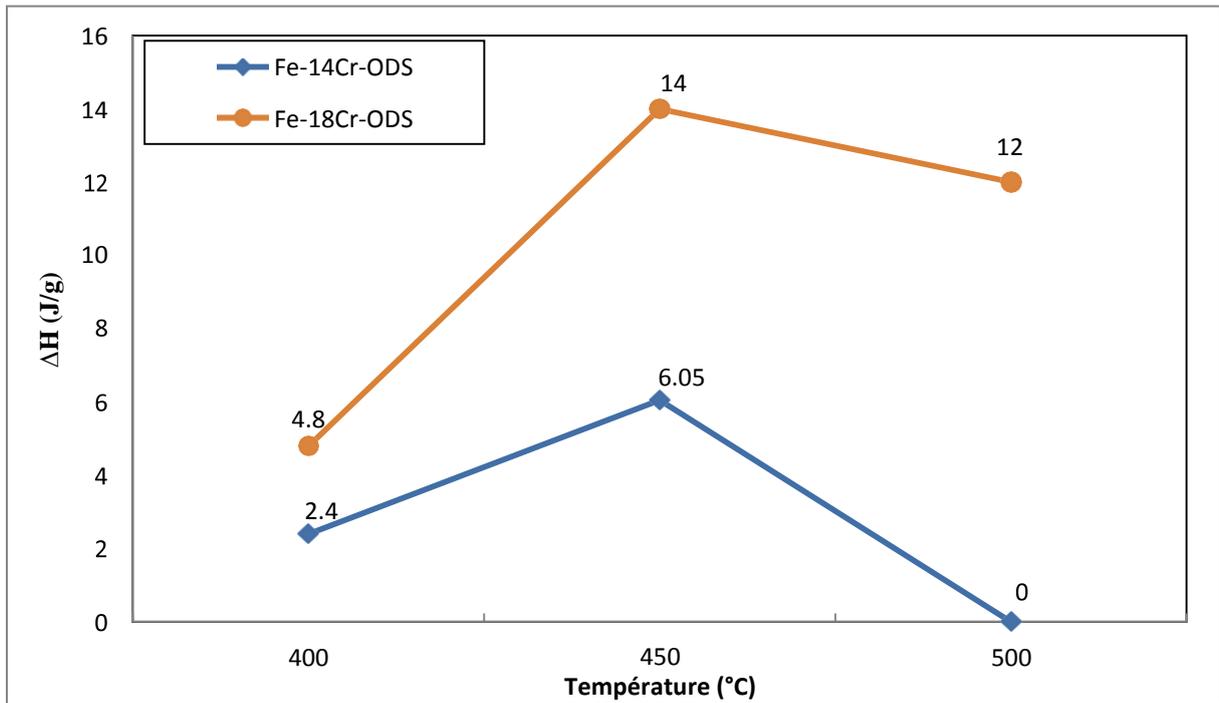


Figure 58 : Evolution de l'enthalpie de dissolution des précipités  $\alpha'$  en fonction de la température du vieillissement thermique pour les nuances ODS Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS aux états vieillis à 400°C, 450°C et 500°C pendant 1000 h.

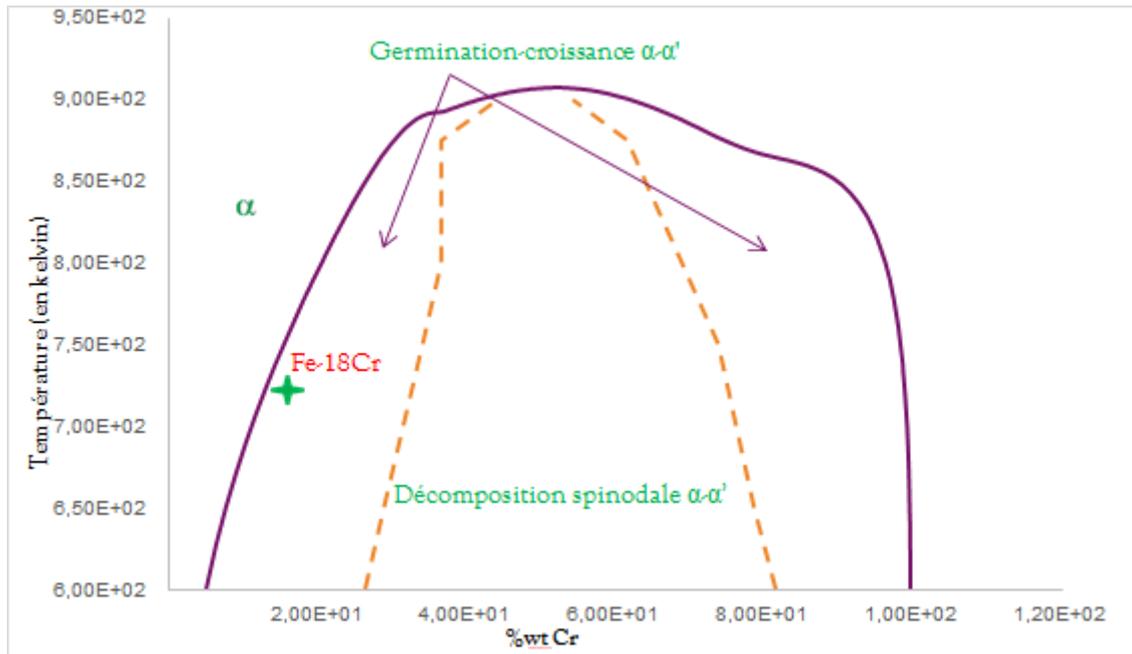


Figure 59 : Diagramme de phase Fe-Cr calculé par Thermo-Calc.

Nous avons vu que dès les premières heures de recuit le développement de la phase  $\alpha'$  correspond à un régime de croissance-mûrissement d'Ostwald, de fait le murissement des particules doit être plus ou moins rapide en fonction de la température. Les résultats EFTEM et SAT mettent effectivement en évidence que la taille de précipités augmente avec la température, alors que la densité diminue. Ce comportement avait également été observé par Capdevila et al.

[6] sur une nuance d'aciers ODS à 20% de chrome (PM2000) vieillie à 400°C, 435°C et 475°C pendant 3600 heures. Ils ont montré que la taille augmente avec la température du vieillissement thermique contrairement à la densité qui diminue en augmentant la température, en particulier pour les températures de 400°C et 435°C.

### *Effet de la teneur en Cr*

Les résultats PTE et DSC suggèrent que l'augmentation de la teneur en Cr favorise et accélère la formation de la phase  $\alpha'$  : il est à noter que cette dernière n'a pas été formée dans la nuance renforcée à 9% de Cr.

- **Evolution de la composition en Cr de la phase  $\alpha'$  formée dans la matrice**

Une mesure de la composition moyenne de la phase  $\alpha'$  a été réalisée pour deux matériaux à 14 et à 18% de Cr par sonde atomique tomographique. Nous avons mesuré la concentration en chrome de chaque précipité en plaçant une boîte de taille adaptée au centre de chacun d'eux

(afin de ne mesurer que la concentration à cœur du précipité). La concentration moyenne en chrome de la phase  $\alpha'$  et de la matrice  $\alpha$ , pour deux matériaux Fe-14Cr et Fe-18Cr vieillis à 450°C pendant 5000 h, sont présentées dans le tableau 9. Il en ressort que la phase  $\alpha'$  de l'acier à 18% de Cr est plus riche en chrome que celle de l'acier à 14% de Cr. D'après le diagramme de phase de la Figure 59 c'est plutôt l'inverse qui devrait se produire. Cela pourrait indiquer que la formation de la phase  $\alpha'$  est plus avancée dans le cas du 18%Cr.

**Tableau 9 : Concentration moyenne en chrome de la phase  $\alpha'$  et de la matrice  $\alpha$ , pour deux matériaux Fe-14Cr et Fe-18Cr vieillis à 450°C pendant 5000 h.**

Matériaux	Composition de la matrice $\alpha$ (%.at Cr)	Composition de la phase $\alpha'$ (%.at Cr)
Fe-14Cr	13,1 $\pm$ 1,6	62,5 $\pm$ 2,3
Fe-18Cr	18,2 $\pm$ 2,1	73,2 $\pm$ 3,5

De la même manière que précédemment, la concentration en Cr de la phase  $\alpha'$ , formée dans la matrice, a été mesurée après chaque vieillissement thermique pour les deux matériaux Fe-14Cr-ODS (figure 60) et Fe-18Cr-ODS (figure 61). Les figures 60 et 61 montrent l'évolution de la concentration moyenne de la phase  $\alpha'$  avec la durée du vieillissement. Pour la nuance ODS à 18% de Cr, la concentration de la phase  $\alpha'$  formée dans la matrice varie de 24,7 $\pm$  3,4 at.% Cr après 1000 heures de revenu à près de 69,3  $\pm$  4,5 at.% Cr à 10000 heures. Pour la nuance ODS à 14% de Cr, la concentration en Cr des précipités  $\alpha'$  formés dans la matrice varie de 19,9 $\pm$  3,6 at.% Cr après 1000 heures de vieillissement à 60,1 $\pm$  2,5 at.% Cr après un vieillissement thermique de 10000 heures. Nous constatons que la phase  $\alpha'$  formée dans la nuance renforcée à 18% de Cr est plus riche en chrome que celle formée dans la nuance à 14% de Cr pour tous les états de vieillissement thermique. Ceci met en évidence que l'augmentation de la teneur en Cr dans l'alliage favorise l'évolution de la composition des phases  $\alpha'$  vers la composition d'équilibre. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats de Capdevila et al. [6] qui montrent que la concentration en Cr dans l'acier ODS PM2000 à 20% de Cr augmente en augmentant la durée de vieillissement jusqu'à atteindre la valeur de 86 at.% Cr (en sonde atomique) après un vieillissement à 475°C pendant 3600 heures. Dans les travaux de thèse de Novy [9], la concentration en Cr des phases  $\alpha'$  dans l'alliage Fe-20Cr augmente de (60,6  $\pm$  0,9) % at. Cr à 50 h à (83  $\pm$  1) % at. Cr à 1067 h à 500°C, où elle atteint un plateau en teneur en Cr. Son résultat est en accord avec celui obtenu par Kuwano [10] (85 % at. Cr) et par Dubiel et

al. [11] (88 % at. Cr) par spectroscopie Mössbauer. La différence qui existe entre la concentration mesurée à 10000 h dans nos aciers et les limites de solubilité obtenues par Novy [9], Kuwano [10] et Dubiel et al. [11] pourrait être attribuée aux incertitudes expérimentales ou à la teneur en Cr ou aussi à la durée du vieillissement thermique dans le cas de notre cinétique. Les résultats fournis par Dubiel et al. [11] ont été obtenus après 4 ans de vieillissement.

Un vieillissement supplémentaire serait peut-être nécessaire afin de confirmer l'existence du plateau proche de 92% at. de Cr (d'après le diagramme de phase (figure 59)) et d'atteindre l'équilibre thermodynamique, en bon accord avec les calculs théoriques de la composition d'équilibre de la phase  $\alpha'$  (92,1% at. Cr) dans l'acier ODS PM2000 [6].

Les écarts de composition des précipités entre la composition attendue d'après le diagramme de phase et celle mesurée pourraient être attribués à la précision des mesures qui est plus difficile à réaliser en début de précipitation lorsque la taille des précipités est faible. On ne peut pas exclure également que pour certains couples température de recuit-composition on rentre dans une zone de décomposition spinodale dans laquelle les variations de composition sont beaucoup plus progressives.

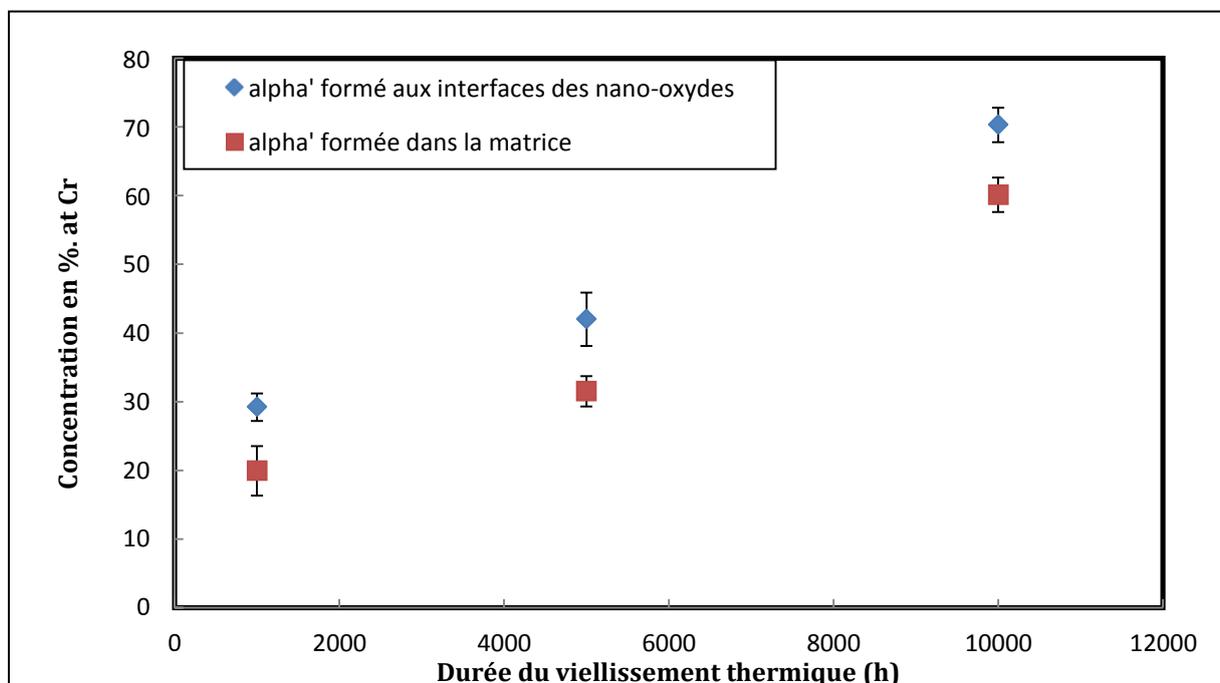


Figure 60 : Evolution de la concentration du Cr de la phase  $\alpha'$  formée dans la matrice et celle formée aux interfaces des nano-oxydes en fonction de la durée du vieillissement thermique

pour la nuance Fe-14Cr-ODS vieillie à 450°C.

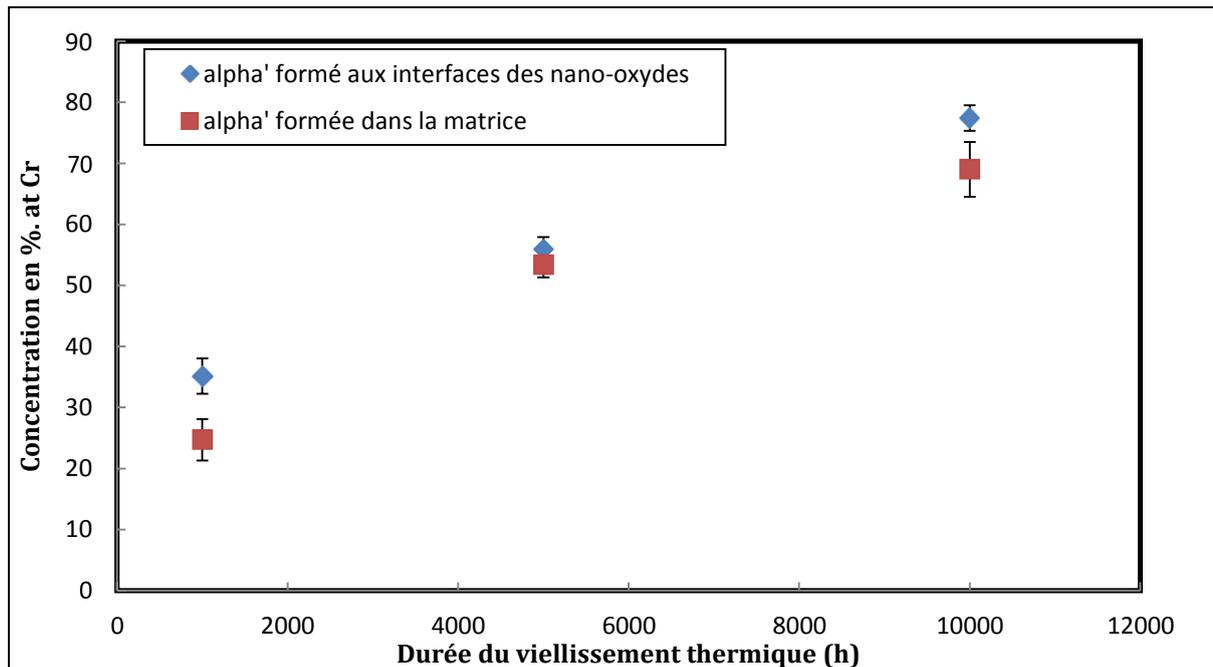


Figure 61 : Evolution de la concentration du Cr de la phase  $\alpha'$  formée dans la matrice et celle formée aux interfaces des nano-oxydes en fonction de la durée du vieillissement thermique pour la nuance Fe-18Cr-ODS filée vieillie à 450°C.

- Evolution de la composition en Cr de la matrice  $\alpha$

La composition en Cr de la matrice a été mesurée en enlevant au volume total les atomes appartenant aux précipités et à leurs interfaces. A partir des mesures présentées dans la figure 62, nous remarquons que la concentration en Cr dans la matrice pour les deux nuances décroît continuellement en augmentant la durée du vieillissement thermique. Cette asymptote nous a permis d'estimer la limite de solubilité en Cr de la phase  $\alpha$  à 450°C à 11 at.% Cr. Dans la thèse de Tissot [13], la valeur estimée de la limite de solubilité en Cr de la phase  $\alpha$  dans l'alliage Fe- 19Cr vieilli à 500°C pendant 2000 heures, est à 14 at.% Cr. Cette valeur est en bon accord avec la valeur déterminée par Novy et al. [9]. La différence qui existe entre la concentration mesurée dans nos alliages à 10000 h et les limites de solubilité obtenues par Tissot [12] et Novy et al. [9] pourrait être attribuée à la différence de teneurs en Cr.

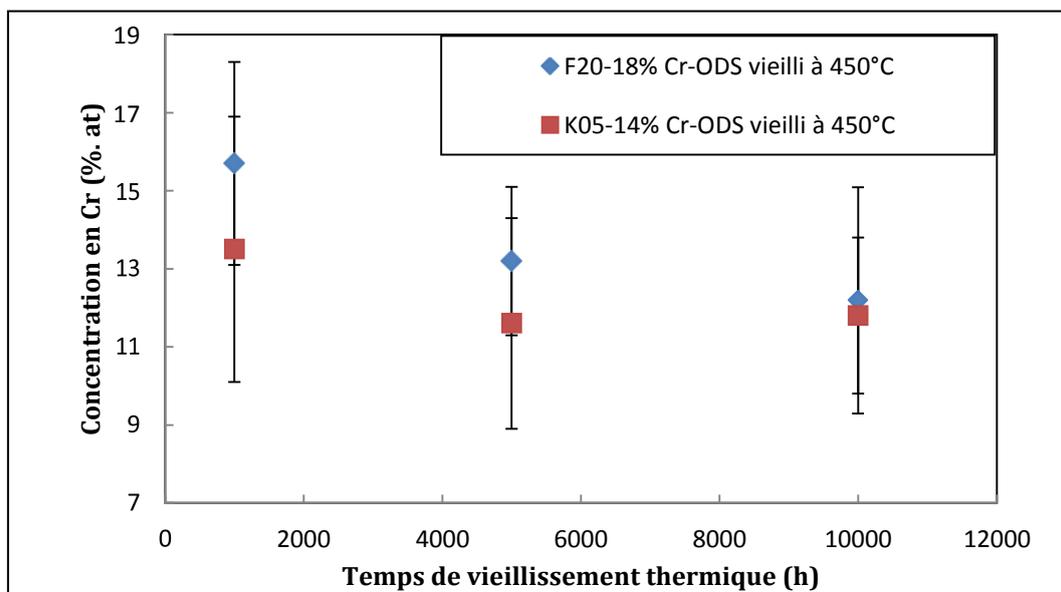


Figure 62 : Evolution de la concentration du Cr de la phase  $\alpha$  en fonction du temps de vieillissement thermique pour les nuances Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS filée vieilles à 450°C.

### *Effet des nano-oxydes*

Les résultats PTE et DSC indiquent que la présence des nano-renforts a un effet notable sur la précipitation de la phase  $\alpha'$  en favorisant et en accélérant la formation de cette dernière. De plus, les résultats SAT et EFTEM montrent une précipitation hétérogène des précipités  $\alpha'$  autour des nano-renforts dans la nuance renforcée Fe-18Cr-ODS.

- **Composition de la phase  $\alpha'$  formée aux interfaces des nano-oxydes**

De façon systématique, la concentration des précipités formés aux interfaces des nano-oxydes a été mesurée. Pour la nuance ODS à 18% de Cr, la concentration moyenne de la phase  $\alpha'$  formée à l'interface des nano-oxydes varie de  $35 \pm 2,9$  at.% Cr après 1000 heures de revenu à près de  $77,4 \pm 2,1$  at.% Cr à 10000 heures, et pour la nuance ODS à 14% de Cr, elle varie de  $29,2 \pm 2$  at.% Cr après 1000 heures de vieillissement à  $70,3 \pm 2,5$  at.% Cr après un vieillissement de 10000 heures. Ces résultats ont été comparés aux mesures effectuées sur les phases  $\alpha'$  présentes dans le bulk (figures 60 et 61). Une différence significative d'enrichissement en Cr a été détectée entre les précipités  $\alpha'$  formés autour des particules d'oxydes et ceux formés dans le bulk : les précipités  $\alpha'$  sont significativement plus riches en Cr lorsqu'ils se forment à l'interface des nano-oxydes. De plus, nous remarquons que les précipités formés dans la matrice sont de

plus petites tailles que ceux formés autour des nano-oxydes (voir figures 40 et 41), pouvant s'expliquer par un effet cinétique en supposant que la précipitation des phases  $\alpha'$  à l'interface des nanoparticules se produit plus tôt que dans la matrice ce qui est compatible avec une germination hétérogène comme indiqué précédemment.

### *Cinétique de précipitation de la phase $\alpha'$*

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les théories classiques de décomposition se distinguent selon deux régimes en fonction des longueurs d'onde des fluctuations de concentration faisant évoluer le système. Dans le régime de germination-croissance, le système se décompose par les fluctuations de concentration de petite longueur d'onde et de grande amplitude. Les phases  $\alpha'$  germent directement à leur composition d'équilibre et croissent en absorbant les éléments environnants. Les interfaces chimiques entre les phases  $\alpha'$  et  $\alpha$  sont donc nettes et les précipités sont isolés et cohérents avec la matrice. Dans le régime de décomposition spinodale, le système se décompose par des fluctuations de grande longueur d'onde et de petite amplitude. Des variations de composition apparaissent, qui donnent lieu à un enrichissement progressif des phases  $\alpha'$  en chrome et à un enrichissement progressif des phases  $\alpha$  en fer, une structure interconnectée peut être observée. Dans le diagramme de phase, la séparation entre ces deux régimes porte le nom de limite spinodale. Cependant, selon Binder [14], un régime transitoire existe entre ces deux régimes, de sorte à ce que la transition de la germination-croissance à la décomposition spinodale se produise de façon graduelle et non de manière abrupte comme le suggère la limite spinodale (figure 63). Ce régime transitoire s'appelle la germination non classique où apparaissent dans la solution solide des fluctuations homophases présentant des interfaces diffuses et une composition du germe loin de la composition d'équilibre.

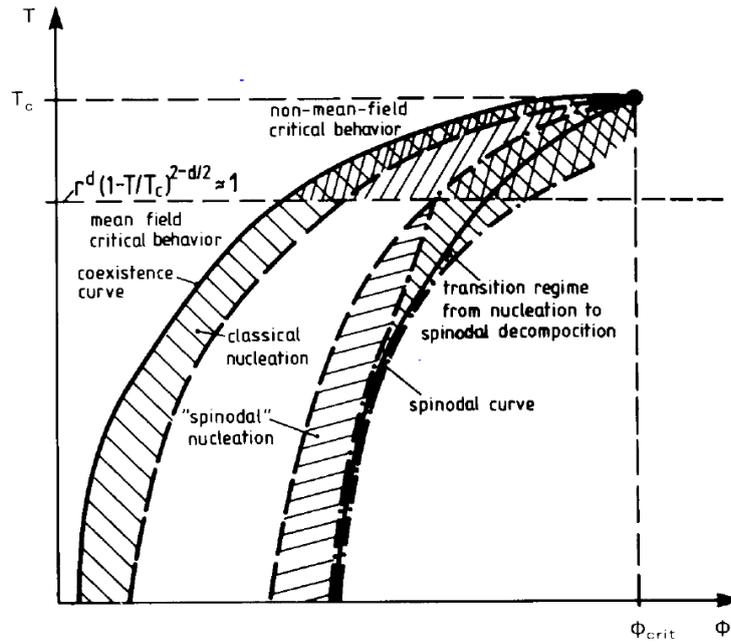


Figure 63 : Diagramme de phase d'un système binaire A-B montrant le régime transitoire entre la germination-croissance et la décomposition spinodale [14].

Dans notre cas de figure, le diagramme de phase (figure 59) indique que le régime de démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$  des alliages Fe-18Cr et Fe-14Cr se trouve dans le domaine de germination-croissance. Cependant nos résultats expérimentaux montrent des fluctuations de composition propres au régime de décomposition spinodale; nous avons effectivement observé des précipités de phases  $\alpha'$  isolés, comme attendu en régime de germination-croissance, avec une composition qui évolue avec le temps de vieillissement, comme attendu en régime de décomposition spinodale (figures 60 et 61). Nous remarquons également que la composition de la phase  $\alpha'$  n'a pas encore atteint sa valeur d'équilibre après 10000 h de vieillissement, et ce pour les deux nuances renforcées à 14% et 18% de Cr. Nous choisissons d'expliquer ce comportement particulier en évoquant la notion de régime transitoire expliqué par Binder [14] où se chevauchent les deux régimes de germination-croissance et décomposition spinodale. Dans les aciers ODS de teneur 14 et 18% Cr, la germination se produirait donc selon le régime dit non classique.

D'autres auteurs ont tenu des conclusions similaires: Tissot [12] a montré, dans un alliage Fe-19Cr vieilli à 500°C que la composition des phases  $\alpha'$  évolue avec la durée du vieillissement et que leur densité diminue. Il a conclu à un régime de germination non classique des particules

accompagné d'un chevauchement des régimes de germination, croissance et coalescence. De même, Novy [9] a conclu à un régime de décomposition non classique en observant dans un alliage Fe-20Cr vieilli à 500°C, des précipités de phases  $\alpha'$  isolés dont la composition des phases n'évolue plus après 1067 h de vieillissement.

#### IV. CONCLUSION DU CHAPITRE

Les expériences de PTE et DSC nous ont permis de suivre la cinétique de précipitation de la phase  $\alpha'$  selon la durée et la température du vieillissement thermique ainsi que selon la teneur en Cr et la présence des nano-oxydes.

Les résultats de la SAT et de l'EFTEM ont montré que la taille des précipités  $\alpha'$  augmente avec la durée du vieillissement thermique par mûrissement d'Ostwald contrairement à sa densité qui diminue. De plus, l'évolution du rayon moyen des précipités, de la fraction volumique et de la densité de précipités avec la durée du vieillissement permet de conclure qu'un régime de coalescence opère presque conjointement avec le régime de croissance. Nos résultats montrent qu'un vieillissement à une température proche de 450°C est le plus favorable pour la précipitation de la phase  $\alpha'$ . Il a été également montré que l'augmentation de la teneur en Cr favorise et accélère le processus de démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$ . Il en ressort que la phase  $\alpha'$  n'a pas été formée dans la nuance renforcée à 9% de Cr vieillie aux différentes températures pendant des durées allant jusqu'à 1000 h. De plus, la phase  $\alpha'$  formée dans la nuance à 18% de Cr est plus riche en Cr que celle formée dans la nuance à 14% de Cr.

Les résultats SAT et MET mettent en évidence une précipitation hétérogène et accélérée des précipités  $\alpha'$  autour des nano-oxydes dans la nuance renforcée. Les interfaces incohérentes et semi-cohérentes sont à priori des sites de germination préférentiels pour les précipités  $\alpha'$ . De plus la concentration mesurée en Cr des phases  $\alpha'$  formées aux interfaces des nano-oxydes est plus élevée que celles qui sont formées dans la matrice.

L'étude de la cinétique des aciers ODS à 14 et à 18% de Cr après vieillissement thermique montre que ces alliages se décomposent selon un mode transitoire entre la germination- croissance classique et la décomposition spinodale.

A ce stade, nous avons établi une cinétique de référence à comparer à la cinétique obtenues sous irradiation aux ions et aux neutrons dans nos aciers ODS (Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS).

## Références

- [1] M.L. Lescoat, Etude du comportement des nano-renforts des matériaux ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sous irradiation : Approche analytique par des irradiations aux ions, thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2012
- [2] L.L. Hsiung, M.J. Fluss, S.J. Tumey, B.W. Choi, Y. Serruys, F. Willaime, A. Kimura, *Physical Review B* 82 (2010) 184103
- [3] J. Ribis, Y. de Carlan, *Acta Materialia* 60 (2012) 238
- [4] A. Hirata, T. Fujita, Y.R. Wen, J.H. Schneibel, C.T. Liu and M.W. Chen, *Nature Materials* 10 (2011) 922
- [5] J. Ciston, Y. Wu, G.R. Odette, P. Hosemann, Fusion materials semiannual progress report for the period ending December 31 (2011) DOE-ER-0313/51
- [6] C. Capdevila, M.K. Miller, J. Chao, Phase separation kinetics in Fe-Cr-Al alloy, *Acta Materialia*, vol. 60, pp.4673-4684, 2012
- [7] M. Lifshitz and V.V. Slyosov, *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 35 (1961).
- [8] C. Wagner, *Z. Elektrochem.*, 65, 581 (1961).
- [9] S. Novy, Mécanismes de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austénoferritiques, thèse de doctorat, Université de Rouen, 2009.
- [10] H. Kuwano, *transactions of Japan Institute of Metals*, 26, 473 (1985).
- [11] S.M. Dubiel, G. Inden, *Z. Metallkde*, 79, 544 (1987).
- [12] O.Tissot, Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages Fe-Cr, thèse de doctorat, Université de Rouen, 2016.
- [13] O. Senninger, Ségrégation et précipitation dans les alliages fer-chrome hors et sous irradiation, thèse de doctorat, École doctorale Ingénierie - matériaux mécanique énergétique environnement procédés production (Grenoble), 2013.
- [14] Kurt Binder, *Spinodal decomposition*, 2006.

## **CHAPITRE 4 : COMPORTEMENT DES JOINTS** **DE GRAINS SOUS VIEILLISSEMENT** **THERMIQUE**

*Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement des joints de grains, vis-à-vis du chrome, après vieillissement thermique. L'objectif de cette étude est de comprendre les mécanismes d'apparition de la phase  $\alpha'$  dans les zones de structure plus complexe que sont les joints de grains. Nous étudierons notamment l'influence de la désorientation des joints de grains sur le comportement du Cr.*

## I. CARACTERISATIONS DES JOINTS DE GRAINS A L'ETAT DE RECEPTION

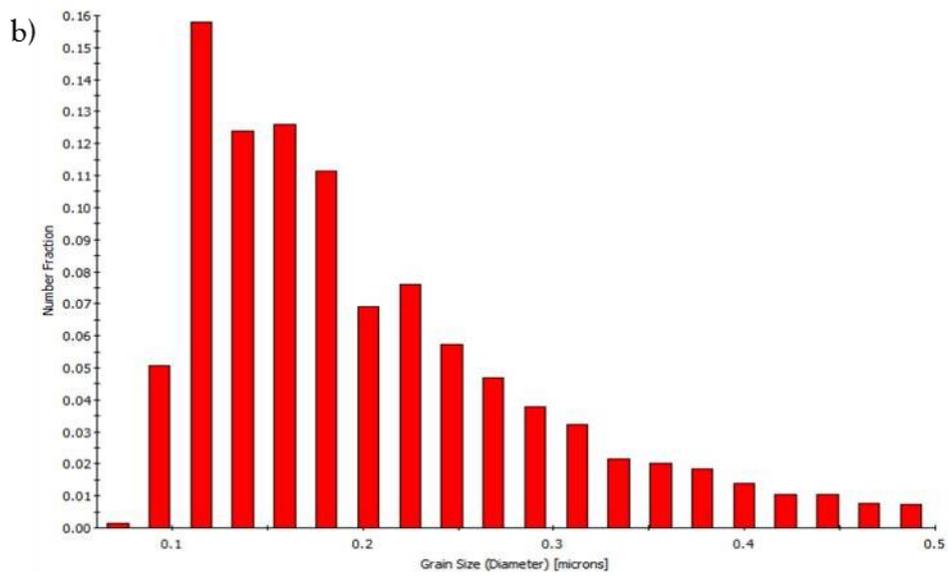
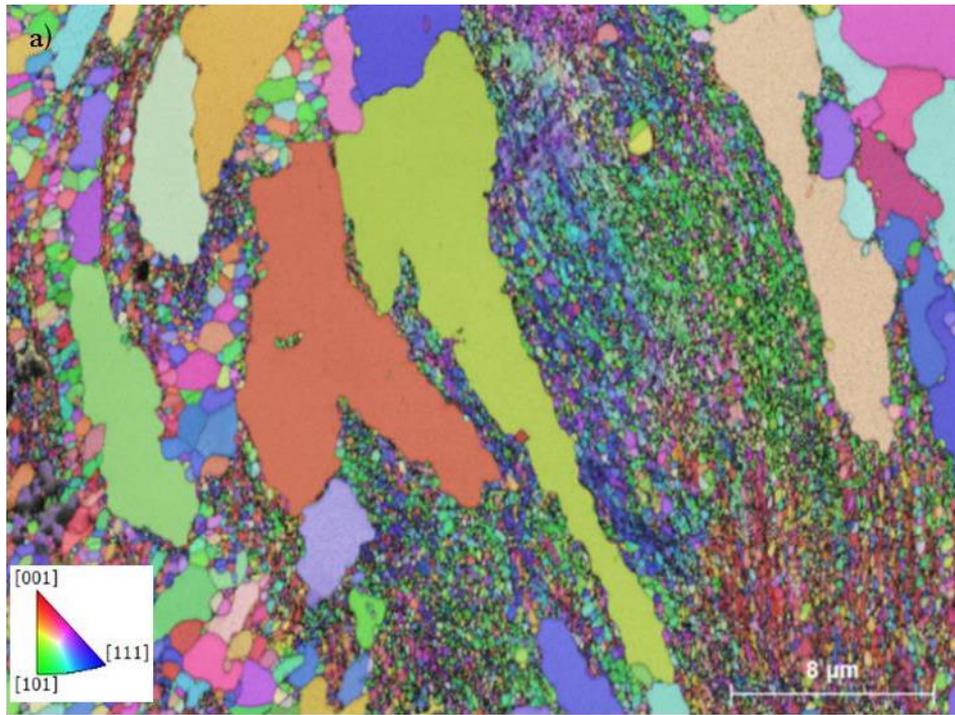
Dans cette partie, les différents types de joints de grains présents dans nos matériaux à l'état de réception ont été identifiés. Nous nous sommes intéressés aux principaux paramètres métallurgiques intrinsèques caractérisant les grains et les joints de grains. Ces paramètres sont résumés en trois familles : l'orientation des grains, la nature des joints de grains et leurs désorientations, et la composition chimique à l'état de départ des joints de grains.

### 1. Distribution de l'orientation des grains

Deux classes de matériaux ont été étudiées au cours de cette thèse. L'une obtenue par filage à chaud et l'autre par compression isostatique à chaud. Ces deux procédés ont des incidences notables sur les grains et leurs joints conduisant à des microstructures différentes que nous avons caractérisées par EBSD. Les cartographies EBSD obtenues représentent les orientations des grains selon trois familles de plans cristallographiques (100), (110), et (111).

L'acier ODS à 18% de Cr élaboré par compaction isostatique à chaud (CIC) présente une microstructure bimodale avec de gros grains (entre 10 et 17  $\mu\text{m}$ ) et des petits grains ( $< 4 \mu\text{m}$ ) comme le montrent les figures 64a et 64b. Une structure bimodale de grains a également été observée sur toutes les autres nuances d'aciers à 14 % de Cr élaborées par CIC (cf. thèse de Dadé [1]).

L'acier ODS à 18% de Cr, obtenu par filage à chaud, présente des grains de forme allongée selon la direction de filage (figure 64c et 64d) et des grains équiaxes selon la direction transverse. La taille moyenne des grains est comprise entre 10 et 20  $\mu\text{m}$  (figure 64d). Cette anisotropie de texture morphologique est liée au procédé de consolidation par filage à chaud du matériau. Les mêmes observations ont été faites sur l'acier à 14 % de Cr élaboré par filage (cf. thèse de Praud [2]).



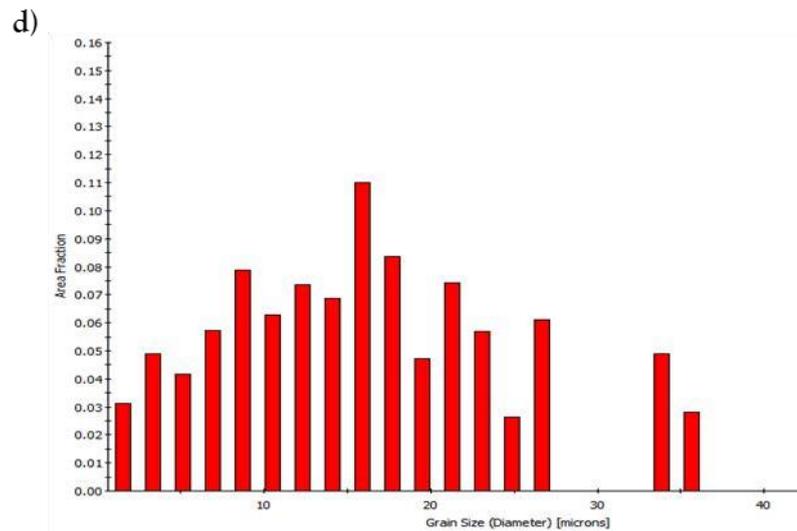
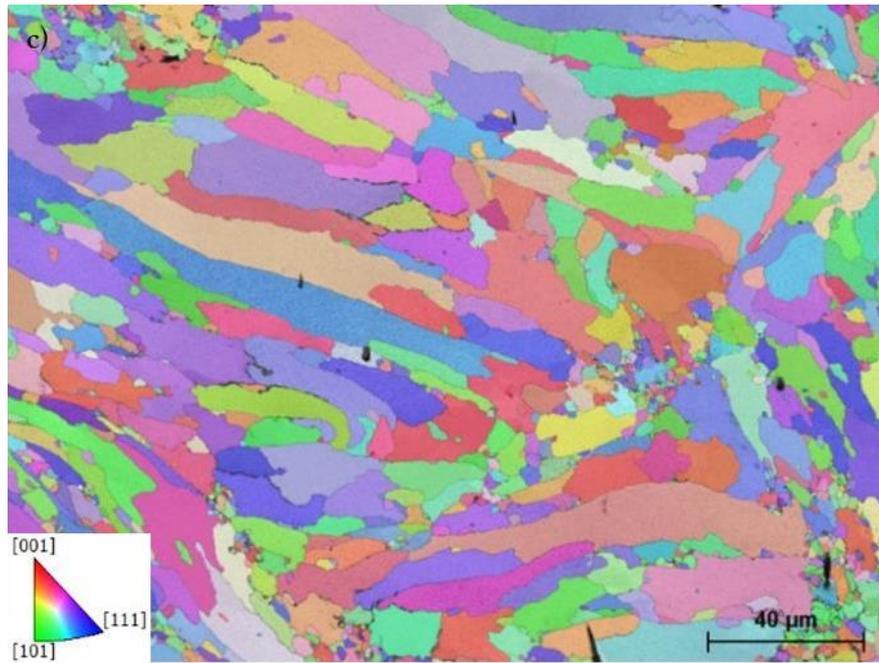


Figure 64 : Cartographies EBSD de l'acier élaboré par compaction isostatique à chaud (a) et de l'acier ODS à 18%Cr élaboré par filage à chaud (c), distribution du diamètre des grains de l'acier ODS élaboré par CIC (b) et de l'acier ODS filé (d).

## 2. Nature et désorientations des joints de grains

- Généralité sur les joints de grains

Pour décrire un joint de grains de manière cristallographique, il est important de spécifier et de définir un certain nombre de paramètres. Dans les systèmes cubiques, l'opération de passage d'une orientation du réseau à une autre est systématiquement une rotation d'angle  $\theta$  et de vecteur  $m [uvw]$  [3, 4]. Ainsi, le premier degré de classification se fait par rapport à cet angle de rotation. Il est généralement admis que les joints de grains de faible désorientation (en anglais Low Angle Grain Boundaries (LAGB)) répondent au critère  $\theta < 15^\circ$ , alors que ceux présentant un angle supérieur à cette valeur sont qualifiés de forte désorientation (HAGB, High Angle Grain Boundaries). Cependant, la caractérisation géométrique complète d'un joint de grains passe aussi par la définition du plan  $\{h,k,l\}$  du joint avec  $n$  la normale à celui-ci (figure 65). Pour compléter cette description, il a été introduit par Friedel la notion de coïncidence des réseaux cristallins, exprimée sous la forme d'un indice « $\Sigma$ ». Ce paramètre représente le ratio en nombre d'atomes en position de coïncidence par rapport au nombre total d'atomes présents dans une même unité structurale. Ainsi un joint de grains est défini par cette représentation :  $\Sigma, \theta [uvw], \{h,k,l\}$ . Notons que si le vecteur normal au plan du joint est le même pour les deux structures, les indices de Miller  $h, k$ , et  $l$  sont en revanche, différents lorsque l'on se réfère à l'un ou l'autre des grains. Cette dernière remarque a conduit Wolf et al. [5, 6] à classer les joints selon l'axe de rotation, et l'angle entre les deux plans  $\phi$  en trois catégories : les joints de flexion, de torsion et les joints mixtes. Pour les joints de flexion, l'axe de rotation est parallèle au plan du joint, alors que pour les joints de torsion, l'axe de rotation est perpendiculaire au plan du joint comme le montre la figure 65.

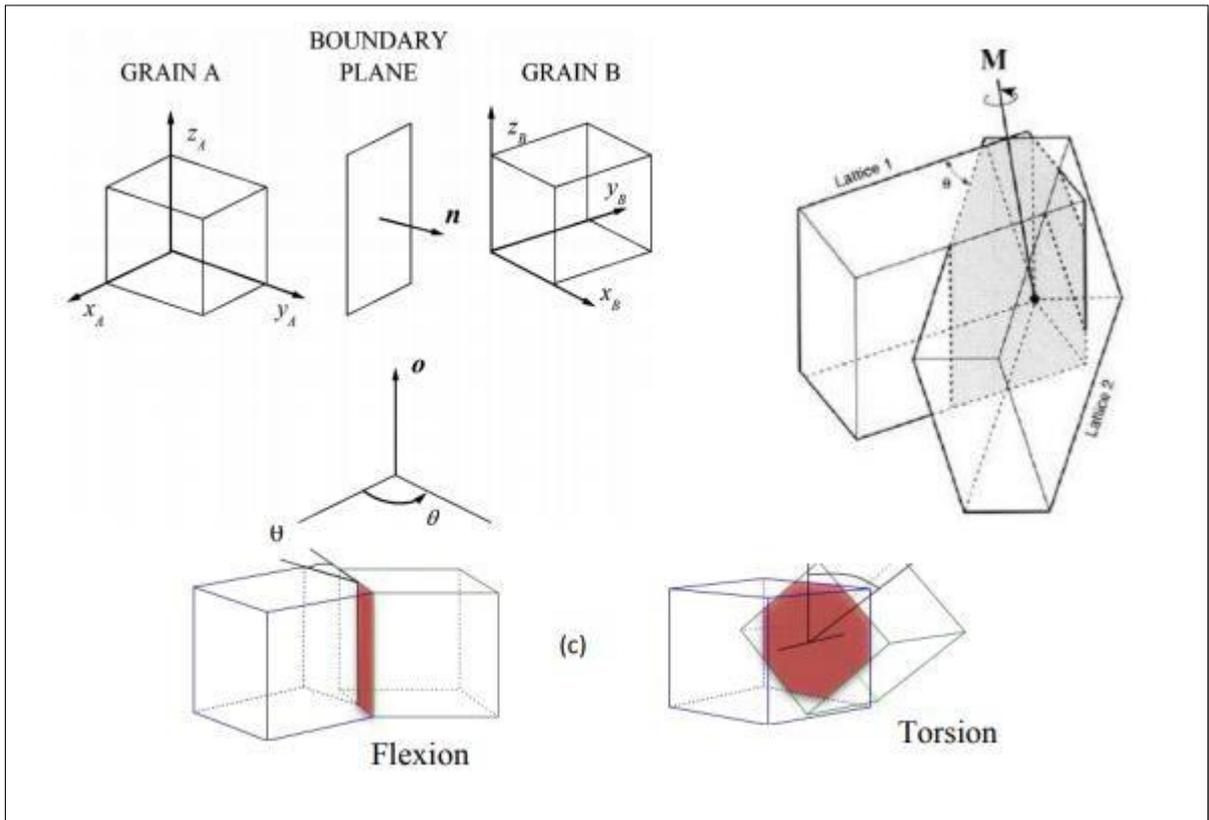


Figure 65 : Les différentes configurations géométriques des joints de grains [7].

- Caractérisation par EBSD de la nature des joints de grains

Suite à cette classification, nous pouvons déterminer les différentes classes de joints de grains présents dans nos aciers ODS filés par l'analyse des cartographies d'orientations cristallographiques EBSD (illustrées dans les figures 64a et 64c). En effet, en utilisant le logiciel TSL OIM, nous pouvons représenter les joints de grains et déterminer les joints de grains faiblement désorientés ainsi que les joints de grains fortement désorientés, en considérant l'angle de rotation. La figure 66 représente les différentes classes de joints de grains après un dépouillement de la cartographie du 18%Cr filé (figure 64c) obtenues grâce au logiciel TSL. Les joints de grains faiblement désorientés sont coloriés en rouge, et les joints de grains fortement désorientés sont en noir. Il est alors possible d'évaluer les proportions relatives de chaque classe de joints de grains. On remarque ainsi que dans l'acier ODS à 18% de Cr filé, la proportion des joints de grains fortement désorientés ou généraux est plus importante que celles des joints de grains faiblement désorientés, comme l'illustre la figure 66b.

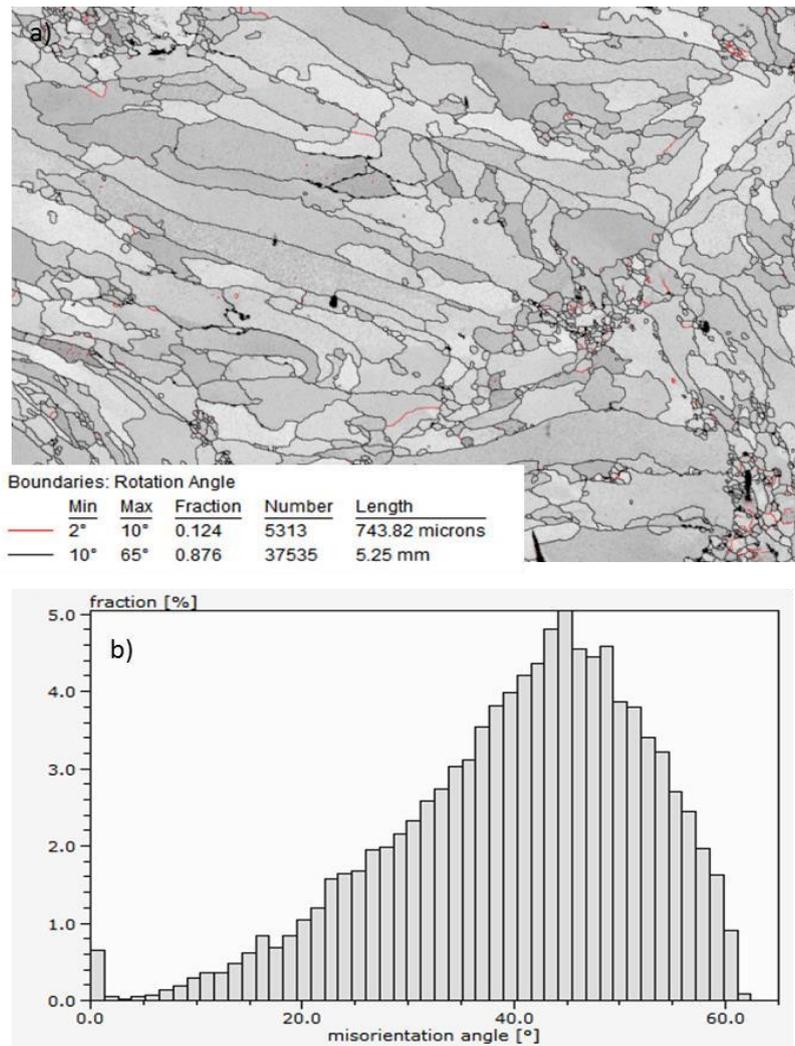


Figure 66 : (a) Identification des différentes classes de joints de grains d'après le logiciel TSL OIM, (b) histogramme illustrant la classification des joints de grains selon l'angle de désorientation.

- Analyse structurale de joints de grains par HR-MET

Des observations par haute résolution (HR-MET) ont été réalisées pour étudier la structure des joints de grains de flexion faiblement désorientés. La figure 67a présente les deux joints de grains analysés en HR-MET dénommés joint de grains 1 et joint de grains 2. La figure 67b présente le cliché HR du joint de grains 1. On montre que ce joint est faiblement désorienté puisqu'il présente un angle de désorientation de  $5,4^\circ$  autour de l'axe [001]. La figure 67d présente le cliché HR du joint de grains 2, ce dernier est également un joint de flexion faiblement désorienté puisqu'il présente une désorientation de  $6^\circ$  autour de l'axe [001]. Notons qu'un joint de grains de faible désorientation est défini par un seul réseau de dislocations

ordonnées et polarisées [3, 4] appelées les dislocations intrinsèques. Ce réseau de dislocations est nécessaire et suffisant pour accommoder la désorientation entre grains. Notons qu'une de ces dislocations est visible sur le cliché HR du joint de grains 1 (figure 67 c). Selon la formule proposée par Read et Shockley [8], il est possible de calculer l'énergie d'un joint de grains faiblement désorienté à partir de :

$$\gamma = \gamma_{\max} \frac{\theta}{\theta_0} (1 - \log \theta/\theta_0), \text{ avec } \gamma_{\max} = \mu b \theta_0 / 4\pi (1-\nu)$$

Où  $\mu$  est le module de cisaillement,  $b$  le vecteur de Burgers,  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $\theta_0 = 15^\circ$ , et  $\theta$  est l'angle de désorientation. En utilisant cette formule, nous pouvons calculer l'énergie des joints de grains 1 et 2 (présentés dans les figures 67b et 67d). Nous trouvons une énergie de  $\gamma_1 = 0,65 \text{ J.m}^{-2}$  pour le premier joint de grains, et une énergie de  $\gamma_2 = 0,76 \text{ J.m}^{-2}$  pour le second joint de grains. On remarque que ces deux joints de très faible désorientation possèdent une énergie faible, conformément à la littérature [9] qui affirme que l'énergie d'un joint de grains dépend fortement de sa désorientation, des énergies plus fortes étant obtenues pour de plus fortes désorientations.

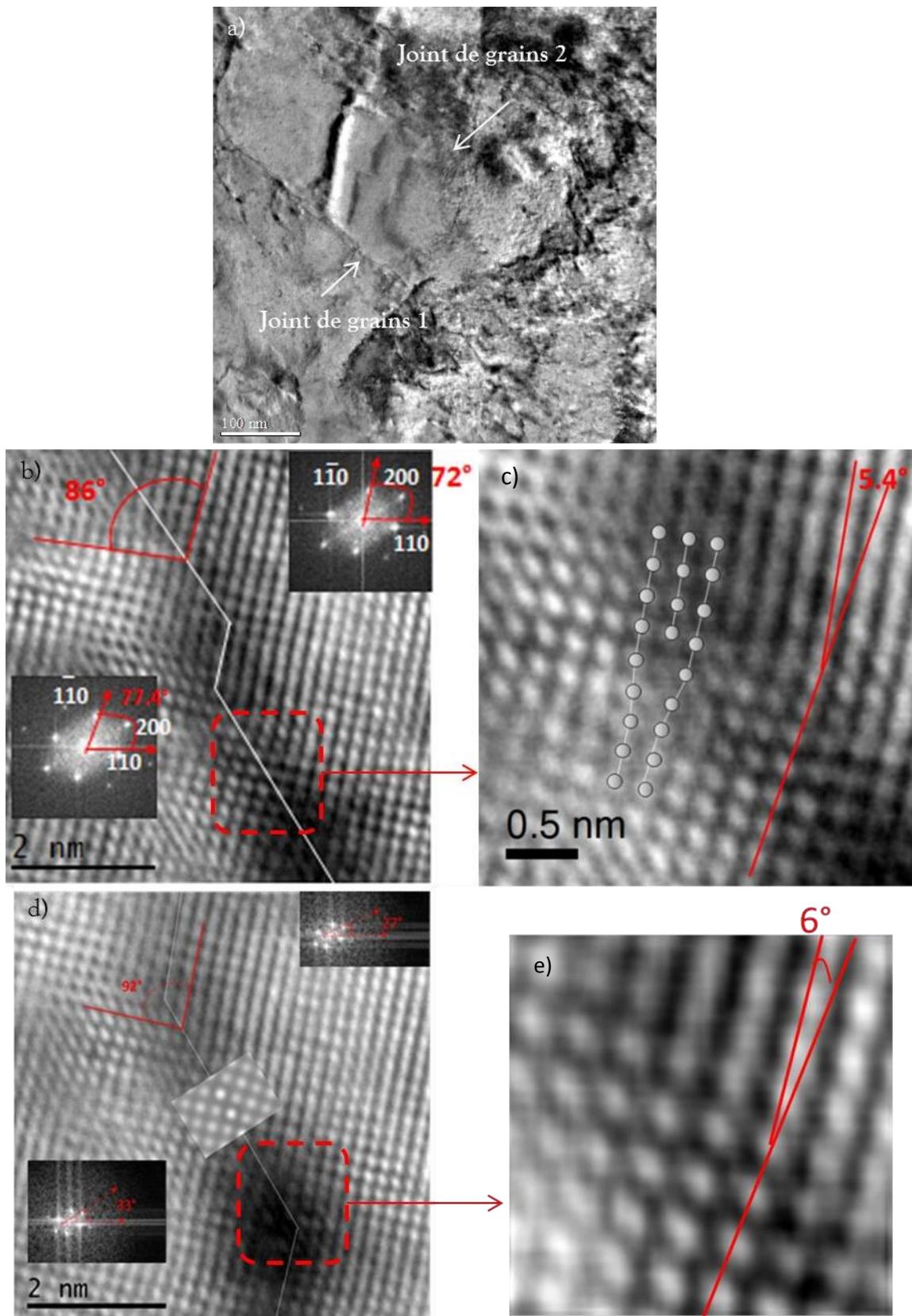


Figure 67 : (a) Image MET, étude par haute résolution (HR-MET) des joints de grains faiblement désorientés 1 (b et c) et 2 (d et e).

### 3. Analyse chimique des joints de grains

Nous avons également réalisé des analyses chimiques par imagerie filtrée au MET de l'état de réception de nos matériaux ODS afin de vérifier que les joints de grains ne présentent pas de ségrégation en Cr à l'état initial.

Des observations au microscope électronique en transmission (figure 68) en utilisant la technique de l'imagerie filtrée (EFTEM) ont été réalisées sur la nuance ODS à 18% de chrome à l'état de réception sur la zone présentée sur la figure 68a. Des cartographies obtenues sur le seuil d'ionisation des couches M des éléments Fe et Cr sont présentées, respectivement sur les figures 68b et 68c. On observe une déplétion de Fe qui se corrèle avec des enrichissements en Cr, pouvant potentiellement correspondre à des oxydes de Cr. En revanche, le joint de grains visible sur l'image (figure 68a) ne présente pas de signe de ségrégation ni de déplétion en Cr. Des résultats similaires ont été observés dans les autres nuances à 14% de Cr (voir chapitre 3 partie I).

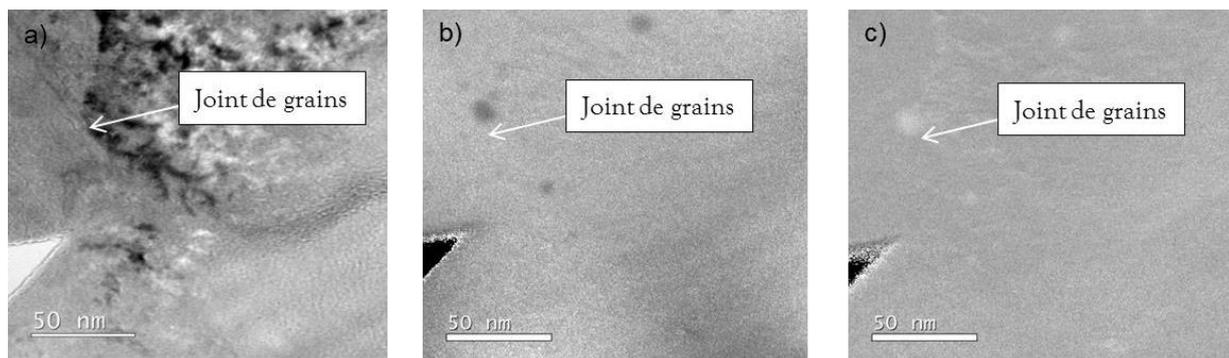


Figure 68 : a) Micrographie MET montrant le joint de grains de l'étude, cartographies des éléments Fe (b) et Cr (c) réalisées en EFTEM sur la nuance Fe-18Cr-ODS à l'état de réception montrant une homogénéité en Cr au niveau du joint de grains.

## II. COMPORTEMENT SOUS VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES JOINTS DE GRAINS

Au cours du chapitre 3, nous avons constaté qu'en plus de la formation des phases  $\alpha'$ , le matériau comptait un enrichissement en Cr aux niveaux de certains joints de grains. Cette partie s'attache alors à comprendre cette ségrégation en Cr aux joints de grains en s'intéressant au comportement des joints selon leur nature, de faible ou de forte énergie. Afin de faciliter l'étude, nous avons dans un premier temps étudié des joints de grains d'un matériau Fe-18Cr non ODS obtenu par compaction isostatique à chaud. Puis dans un second temps nous nous

sommes intéressés plus spécifiquement aux joints de grains dans un acier ODS obtenus par filage, procédés actuellement envisagé pour le gainage combustible.

## 1. Influence de la désorientation du joint de grains sur la ségrégation du Cr

- *Vieillessement à 450°C pendant 5000 heures*

Afin d'étudier l'influence de la désorientation ou de l'énergie des joints de grains sur le comportement de ces derniers vis-à-vis du Cr, une méthode originale est adoptée en s'intéressant tout particulièrement aux jonctions triples sur un matériau modèle non ODS obtenu par compaction isostatique à chaud. En effet, lorsque l'équilibre est atteint à la jonction triple, les énergies des 3 joints de grains satisfont, à l'équilibre thermodynamique, l'équation de Herring [10]:

$$\gamma_1 b_1 + \gamma_2 b_2 + \gamma_3 b_3 = 0, \quad (\text{eq. 1})$$

Avec  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  et  $\gamma_3$  les énergies des joints de grains 1, 2 et 3 et  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  les vecteurs unitaires dans le plan de l'interface et perpendiculaire à la ligne triple.

En développant cette équation, on obtient l'équation de Young suivante [10] :

$$\gamma_1 / \sin(\chi_1) = \gamma_2 / \sin(\chi_2) = \gamma_3 / \sin(\chi_3) \quad (\text{eq. 2})$$

Avec  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  et  $\chi_3$  les angles entre les joints de grains ; ils sont appelés aussi angles dièdres.

Les figures 69a et 70a présentent deux types de jonctions triples présentes dans un acier non ODS Fe-18Cr vieilli à 450°C pendant 5000 heures. La figure 69a montre une micrographie MET d'une jonction triple avec des angles dièdres égaux ( $\chi_1 = \chi_2 = \chi_3 = 120^\circ$ ). De fait, le bilan d'énergie correspondant à cette jonction triple s'écrit :  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3$ , les trois joints présentent donc des énergies égales. Afin de savoir si l'énergie de ces joints est forte ou faible, les désorientations des trois joints de grains ont été mesurées à l'aide de la technique TKD puisque l'énergie d'un joint de grain dépend fortement de sa désorientation. Les résultats sont présentés sur la figure 69b : le joint de grains 1 est désorienté de  $40^\circ$  autour de l'axe [7-21], le joint de grains 2 est désorienté de  $47^\circ$  autour de [41-1], et le joint de grains 3 est désorienté de  $6,2^\circ$  autour de [1-7-2].

On peut considérer que les trois joints de grains correspondent à des joints de grains généraux puisqu'ils présentent pour les deux premiers des angles de rotation élevée autour d'axe d'indices

de Miller élevés. Le joint de grains 3 peut également être considéré comme un joint général en raison des indices de Miller élevés de son axe de rotation. On peut, de fait, faire l'approximation que ces trois joints présentent des énergies élevées. Des cartographies obtenues sur le seuil M du chrome et du fer ont été acquises pour cette jonction triple, et sont présentées respectivement sur les figures 69c et 69d. On peut clairement observer sur la carte de Cr un enrichissement continu en chrome au niveau des trois joints de grains. Par ailleurs, la cartographie de Fe montre une déplétion en fer aux trois joints de grains.

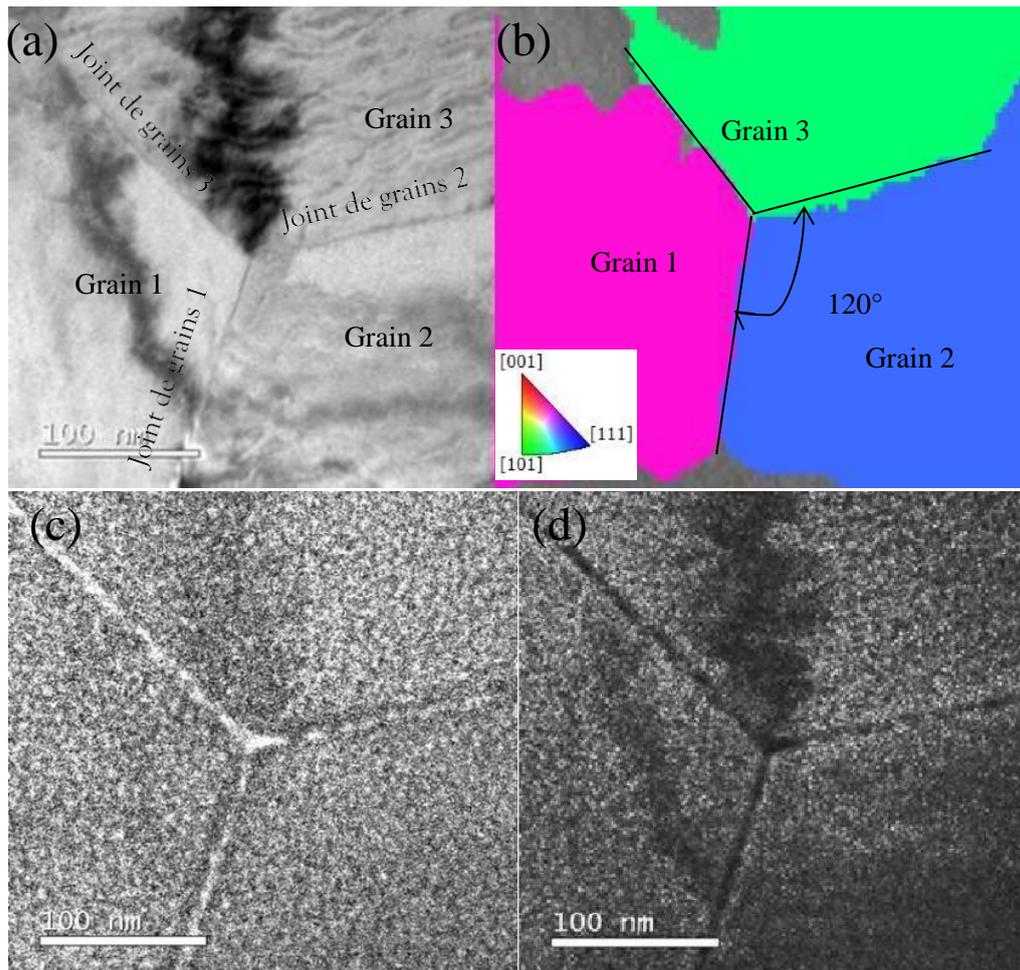


Figure 69 : Etude d'une jonction triple avec des angles dièdres égaux à  $120^\circ$  présente dans l'acier Fe-18Cr vieilli à  $450^\circ\text{C}$  pendant 5000 heures : a) micrographie MET, b) cartographie obtenue par TKD, c) cartographie réalisée en EFTEM du Cr et d) cartographie du Fe (EFTEM).

La deuxième jonction triple est illustrée sur la figure 70, contrairement à la première jonction, celle-ci présente des angles dièdres différents:  $\gamma_1$  est égal à  $110^\circ$  (Figure 70b). Conformément à la relation de Young, l'énergie pour le joint de grains 1 est supérieure à l'énergie des joints de grains 2 et 3. L'équation relative est donc la suivante:  $\gamma_1 > \gamma_2 = \gamma_3$ . L'analyse TKD

correspondante est présentée sur la figure 70b. La désorientation entre le grain 1 et le grain 2 correspond à une rotation de  $11^\circ$  autour de l'axe  $[-1-51]$ , alors que la désorientation entre le grain 2 et le grain 3 correspond à une rotation de  $6^\circ$  autour de l'axe  $[12-2]$ . Enfin, la désorientation entre le grain 1 et le grain 3 correspond à une rotation de  $= 25^\circ$  autour de l'axe  $[2-14]$ . Ces joints ne présentent pas un caractère spécial et semblent être des joints généraux d'énergie différente.

L'analyse chimique (figures 70c et 70d) montre que le joint de grains 1, de plus forte énergie, présente un enrichissement continu en Cr (figure 70c), alors que les joints de grains 2 et 3 ne présentent qu'un enrichissement ponctuel ou discontinu en Cr. Ces enrichissements sont corrélés avec un appauvrissement en fer (figure 70d).

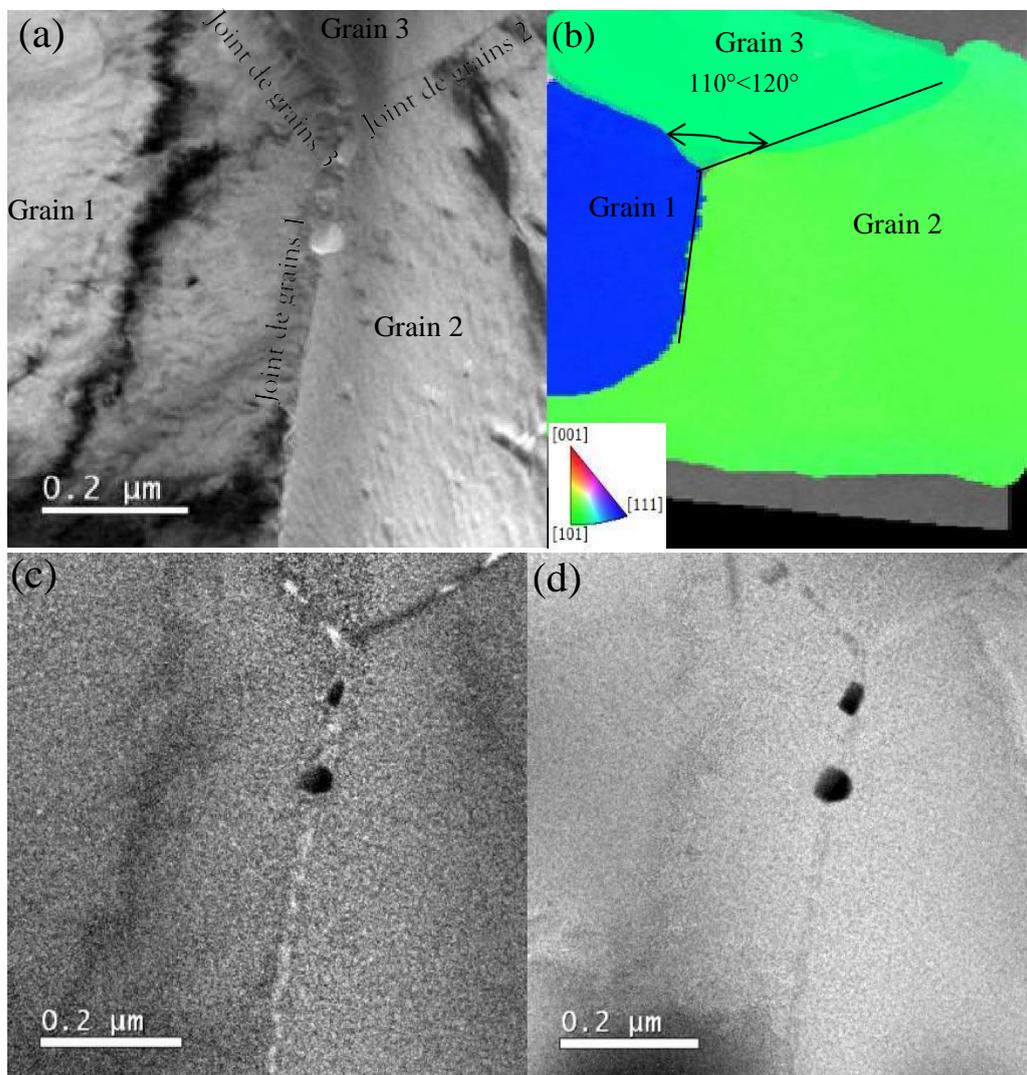


Figure 70: Etude d'une jonction triple avec des angles dièdres différents  $\chi_1 = 110^\circ < 120^\circ$ , présente dans l'acier Fe-18Cr vieilli à  $450^\circ\text{C}$  pendant 5000 heures : a) micrographie MET, b) cartographie obtenue par TKD, c) cartographie réalisée en EFTEM du Cr et d) cartographie

du Fe (EFTEM).

Grâce à cette étude de ségrégation aux jonctions triples sur matériaux modèles, nous savons qu'il existe bien une dépendance entre ségrégation de Cr et énergie des joints de grains. Bien que des statistiques supplémentaires soient nécessaires pour étayer la généralité des observations, on peut conclure que les deux cas présentés illustrent bien les modèles énergétiques utilisés pour les joints de grains. Nous nous proposons maintenant de transposer cette étude sur matériau obtenu par filage. Cette fois-ci, en raison des fortes sollicitations mécaniques subies par le matériau au cours du filage, l'approche simplifiée d'étude de ségrégation aux jonctions triples n'est plus possible. Nous avons donc recours à la diffraction par MET et aux TKD pour caractériser la nature des joints et la corréler à une éventuelle ségrégation de Cr.

Une analyse par diffraction au MET a donc été conduite sur un joint de grains (figure 71a) de la nuance renforcée Fe-18Cr-ODS filée vieillie à 450°C pendant 5000 heures. La désorientation du joint de grains est déterminée en utilisant la diffraction des deux grains adjacents (figure 71a), et elle est estimée à environ 22°. Ce joint est un joint de grain de flexion et peut donc être considéré comme présentant une désorientation moyenne et est de fait susceptible de présenter une plus faible énergie qu'un joint général. L'analyse chimique de ce joint de grains a été réalisée par EFTEM (figure 71c et d). La cartographie du Cr (présentée sur la figure 71c) indique la présence d'un liséré blanc, d'intensité relativement faible et discontinu, le long du joint de grains, correspondant à une ségrégation locale du Cr mais en faible quantité. Cette ségrégation de Cr est corrélée avec la déplétion en fer, comme l'illustre la figure 71d. De plus, nous observons une déplétion de Cr autour du joint de grains, suggérant un profil en W de la ségrégation.

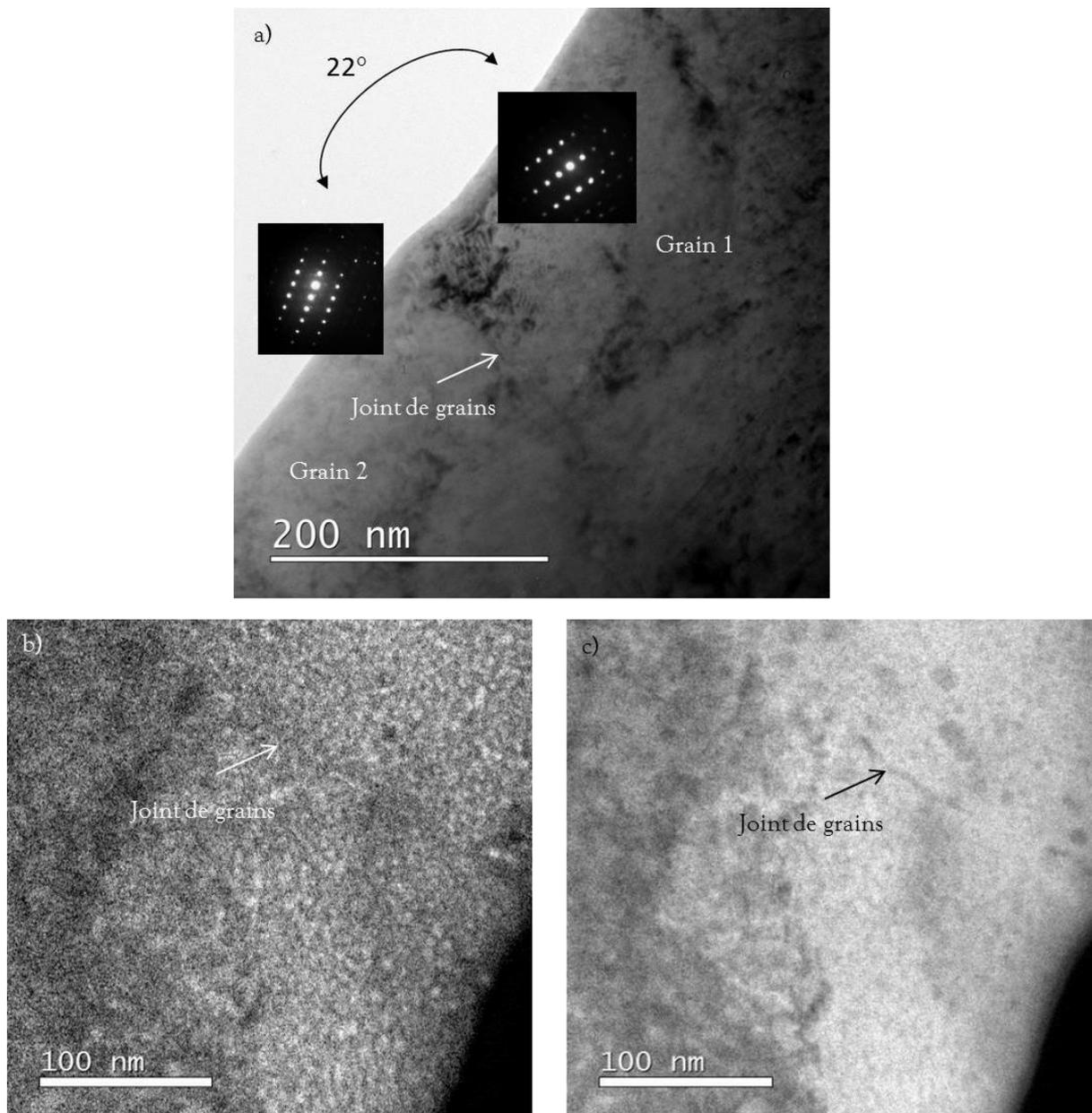


Figure 71 : Etude d'un joint de grain présent dans un acier Fe-18Cr-ODS vieilli à 450°C pendant 5000 heures : a) micrographie MET illustrant le joint de grains de l'étude avec la diffraction des deux grains, b) cartographie réalisée en EFTEM du Cr et c) cartographie du Fe (EFTEM).

- *Vieillessement à 500°C pendant 5000 heures*

Fort des résultats obtenus à 450°C, des caractérisations en EFTEM ont été réalisées sur des joints de grains présents dans un acier modèle Fe-18Cr vieilli à 500°C pendant 5000 heures (figure 72). Sur l'échantillon analysé, deux joints de grains sont visibles (figure 72a). Les deux grains ont fait l'objet d'une analyse TKD afin de caractériser la nature des joints de grains les séparant. L'analyse TKD (figure 72b) montre que le joint de gains 1 est désorienté

de  $6^\circ$  autour de  $[-1-21]$ , alors que le joint de grains 2 est désorienté de  $26^\circ$  autour de l'axe  $[-3 10 1]$ . En raison de la valeur des indices de Miller des axes et des angles de rotation, nous pouvons émettre l'hypothèse que le joint de grains 1 est de plus basse énergie que le joint de grains 2. Les cartographies obtenues sur le seuil du chrome pour les deux joints de grains sont présentées sur les figures 72c et 72d. Nous observons que le joint de grains 1 présente un liseré discontinu de Cr et en apparence de faible quantité alors que le joint de grains 2 présente un enrichissement en Cr plus important et continu. En observant de plus près la cartographie du chrome obtenue pour le joint de grains 2 (figure 72e), nous remarquons que l'enrichissement en Cr présente des oscillations de part et d'autre du joint de grains. Nous reviendrons sur ce point par la suite, avec notamment des études plus fines effectuées en sonde atomique tomographique. Nous retrouvons de fait des résultats identiques au vieillissement à  $450^\circ\text{C}$  où les joints de grains de plus faible énergie semblent moins s'enrichir en Cr que les joints de grains de plus forte énergie.

Des caractérisations similaires ont été réalisées sur un joint de grains de la nuance renforcée Fe-18Cr-ODS (filée) vieillie à  $500^\circ\text{C}$  pendant 5000 heures (figure 73). L'analyse TKD indique qu'il s'agit d'un joint de grains général fortement désorienté (figure 73b) et de fait, certainement d'énergie élevée. La cartographie du Cr (figure 73c) montre clairement un enrichissement en chrome au niveau du joint de grains. Cet enrichissement présente, de façon analogue au joint de grains 2 de l'alliage modèle Fe-18Cr (figure 72e), des oscillations de Cr de part et d'autre du plan du joint de grains (figure 73d).

Comme évoqué, ces oscillations en Cr sont intrigantes, nous avons de fait choisi de les étudier plus finement et en 3D en utilisant la sonde atomique tomographique.

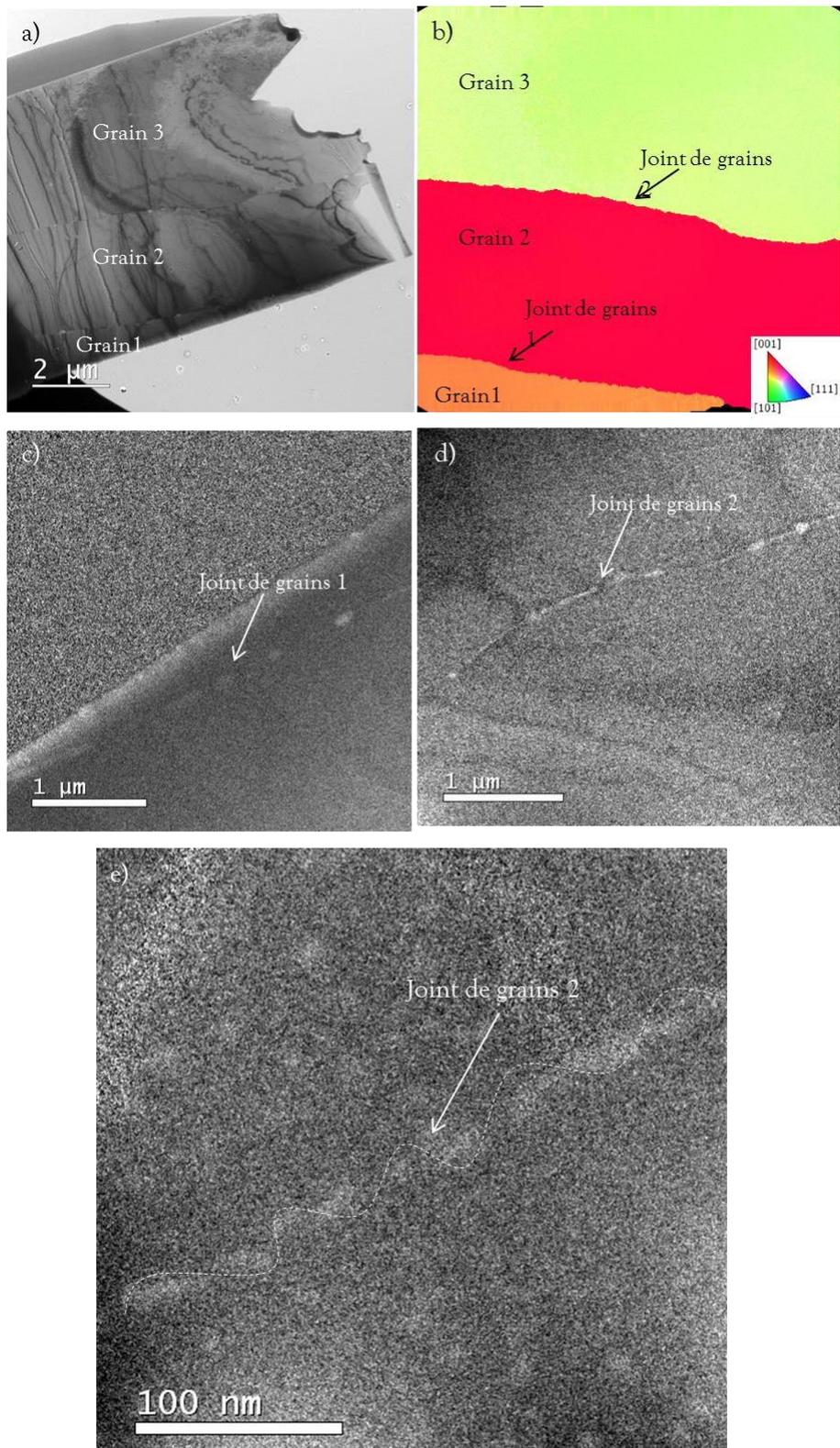


Figure 72 : Caractérisation des joints de grains de l'acier Fe-18Cr vieilli à 500°C pendant 5000 heures, a) micrographie MET, b) analyse TKD, c) cartographie du chrome obtenue pour le joint de grains 1, d) cartographie du Cr pour le joint de grains 2, e) analyse chimique du joint de grains 2 à une échelle plus fine.

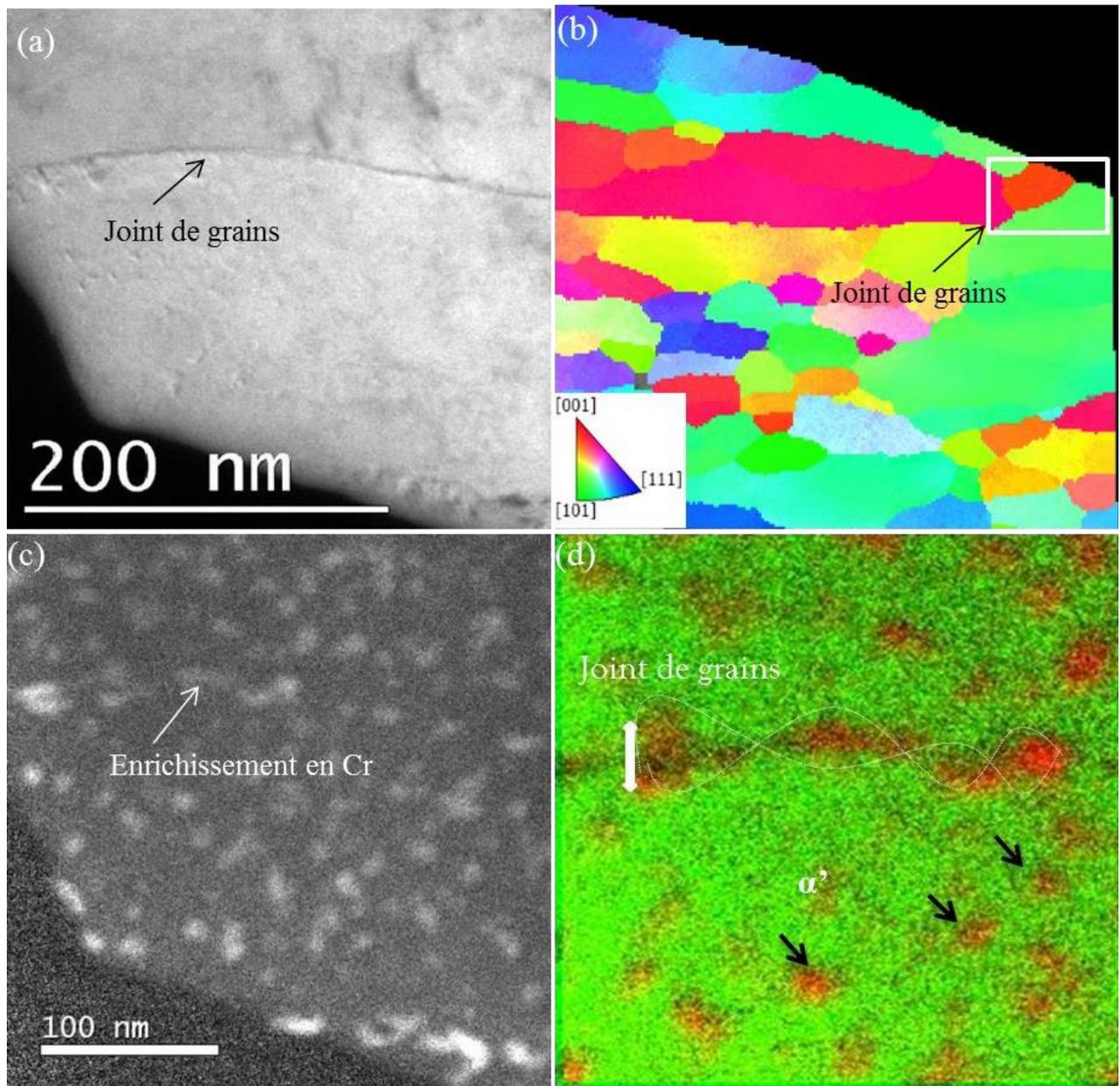


Figure 73 : Caractérisation d'un joint de grains présent dans l'acier Fe-18Cr-ODS vieilli à 500°C pendant 5000 heures, a) micrographie MET, b) Analyse TKD, c) cartographie du chrome obtenue pour le joint de grains, d) analyse chimique du joint de grains (Fe en vert et Cr en rouge).

## 2. Analyse quantitative de la ségrégation continue de Cr dans les joints de grains généraux

Comme nous l'avons observé dans la partie précédente, une ségrégation continue en Cr se produit dans les joints de grains fortement désorientés. De plus, cet enrichissement en Cr présente un aspect de type ondulatoire avec des zones plus ou moins enrichies tout au long des joints de grains concernés.

Afin d'obtenir plus de détails sur ces oscillations, une analyse chimique quantitative de ces enrichissements en Cr aux joints de grains de forte énergie présentant un enrichissement continu a été réalisée avec la SAT sur l'alliage Fe-18Cr, après vieillissement à 500°C pendant 5000 heures. La reconstruction 3D, montrant la microstructure de l'acier Fe-18Cr après un vieillissement thermique, est présentée sur la figure 74a. Les isosurfaces de Cr (> 18% at.) montrent clairement la démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$  dans la matrice, mais on décèle également un enrichissement continu en Cr au niveau du seul joint de grains présent dans le volume analysé (en bas à gauche du volume présenté sur la figure 74a), nous ne remarquons aussi qu'aucune phase  $\alpha'$  ne se forme à la proximité du joint. Un profil de concentration (1), correspondant à la direction repérée sur la figure 74a et perpendiculaire au plan du joint de grains (un profil cylindrique de 5 à 10 nm de diamètre (en bleu)), révèle un pic de concentration de  $20 \pm 1,5\%$  at. (figure 74b). Afin d'accéder à la composition locale, un autre profil de composition linéaire (2) a été extrait sur le plan du joint de grains. Le profil 1D (2) (figure 74d), tracé le long du joint de grains, montre des fluctuations de composition allant de 13,5at. % Cr à 16-17at. % Cr. On observe de plus, très distinctement, que ces variations de composition suivent un schéma périodique avec un espacement d'environ 5 nm (figure 74d). La figure 74c révèle également une structure de Cr interconnectée dans le plan du joint de grains.

En complément de ces résultats, des analyses SAT ont été réalisées sur un autre joint de grains de la nuance renforcée Fe-14Cr-ODS vieillie à 450°C pendant 10000 heures. L'image 3D de ce joint est présentée sur la figure 75a. Seules les isosurfaces de Cr sont représentées pour plus de clarté. Un enrichissement continu en Cr est mis en évidence dans le joint de grains (figure 75a). Cet enrichissement présente une structure interconnectée identique à celle observée dans la figure 74c. Nous avons pu également déterminer la désorientation de ce joint grâce à un outil développé dans <sup>TM</sup>Matlab. Les figures 75b et 75c montrent respectivement la projection stéréographique du grain 1 et du grain 2. On montre que le joint est un joint de flexion avec un angle de rotation compris entre 15° et 20° autour de l'axe [100]. Un profil de concentration dans une direction perpendiculaire au plan du joint (correspondant au profil cylindrique représenté sur la figure 75a) est tracé en figure 75e et montre un pic de concentration de  $50\% \pm 0,94\%$  at. Un deuxième profil de concentration dans le plan du joint de grains, est présenté sur la figure 75f. Des oscillations périodiques sont également mises en évidence sur le profil. De plus, ce profil de concentration apparaît asymétrique et la période d'oscillations du chrome est estimée à 15 nm.

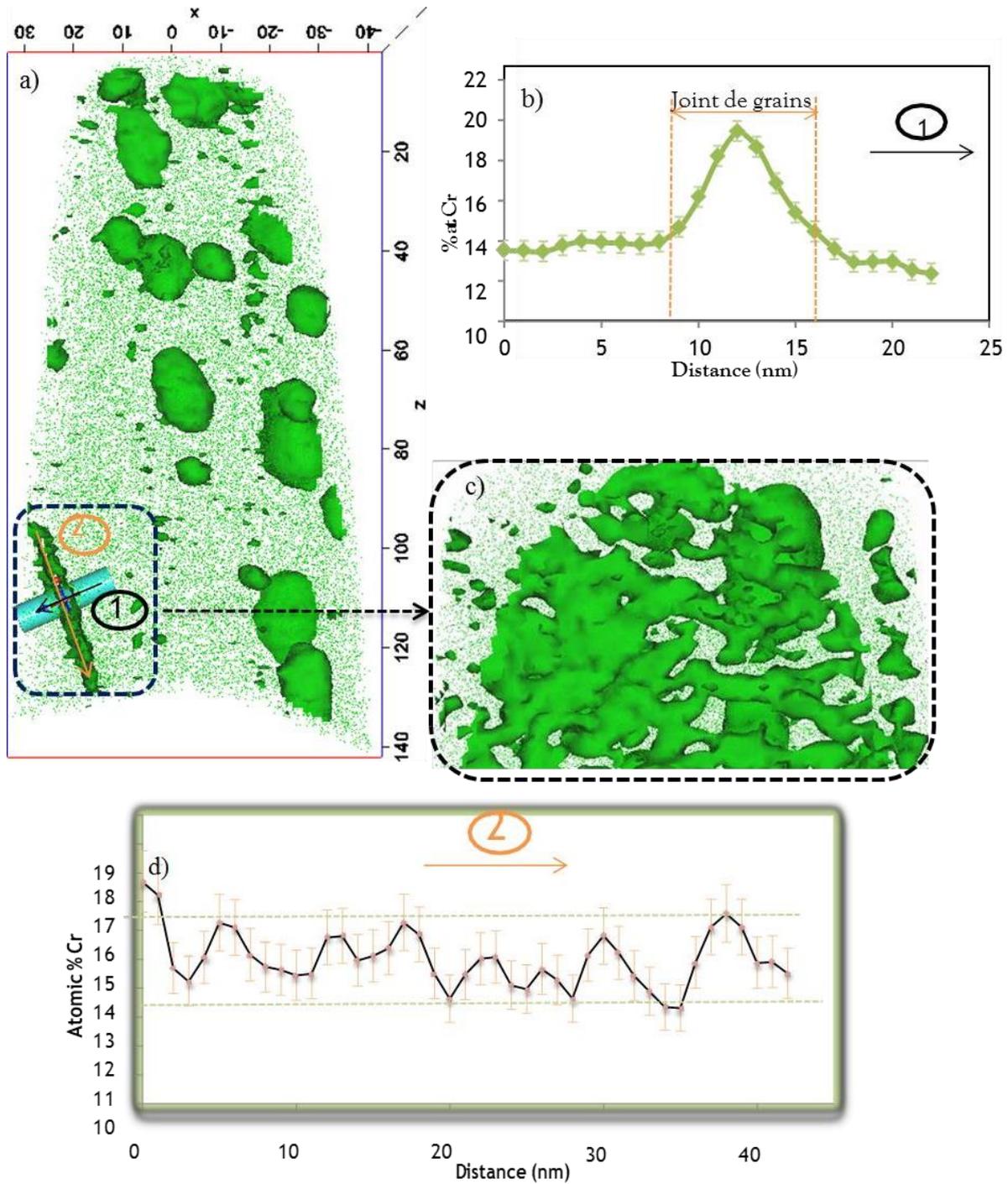


Figure 74 : Analyse SAT d'un joint de grains de l'acier Fe-18Cr vieilli à 500°C pendant 5000 heures, a) reconstruction 3D en Cr (en isoconcentration 18%) montrant un enrichissement continu au niveau du joint de grains, b) profil de concentration en Cr selon la direction 1 perpendiculaire au plan du joint de grains, c) structure interconnectée observée sur le plan du joint, d) profil de concentration en Cr selon la direction 2 parallèle au plan du joint de grains.

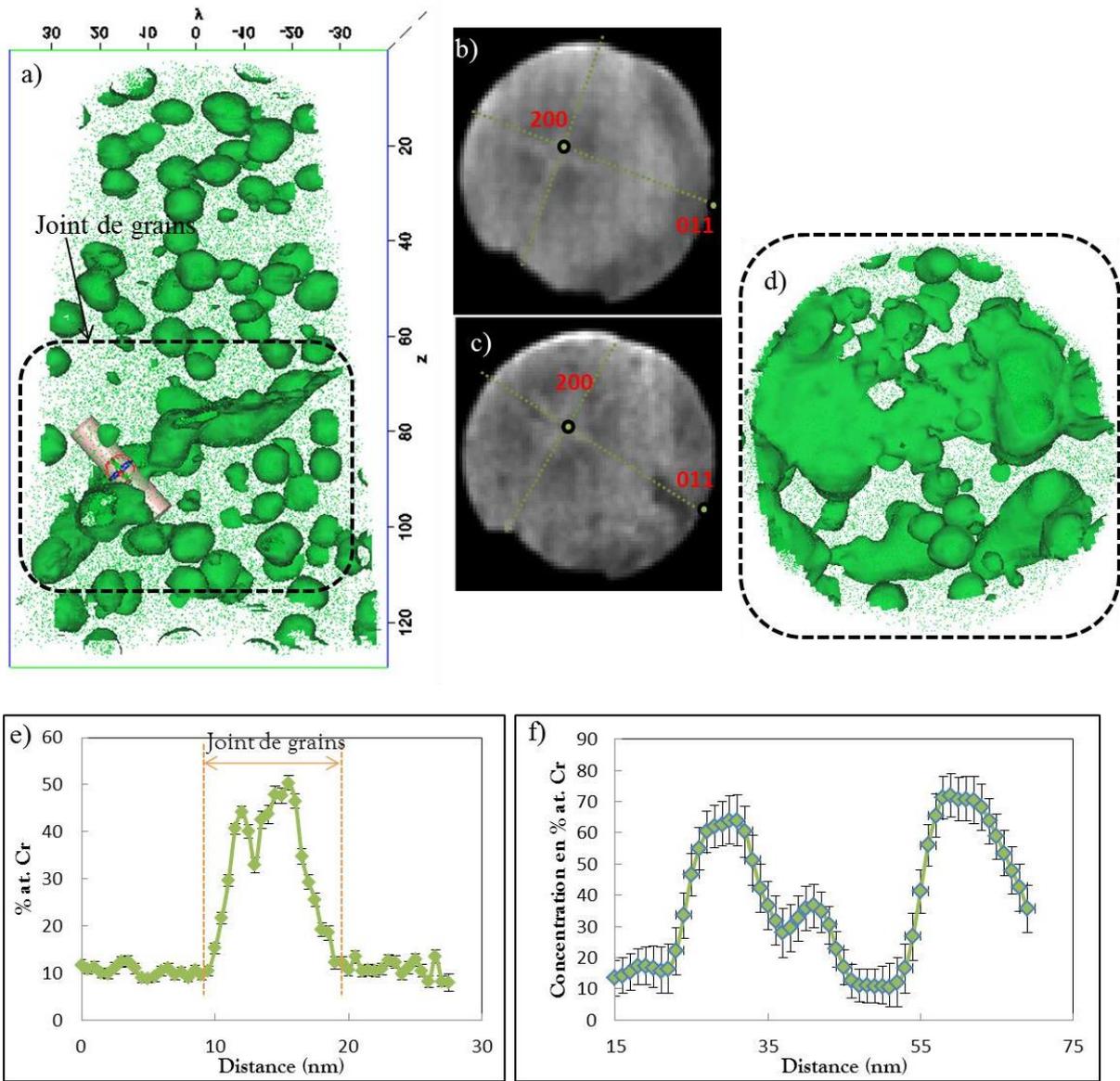


Figure 75 : Analyse SAT d'un joint de grains de l'acier Fe-14Cr-ODS vieilli à 450°C pendant 10000 heures : a) reconstruction 3D en Cr (en isoconcentration 22%) montrant un enrichissement continu au niveau du joint de grains, b) projection stéréographique du grain 1 c) projection stéréographique du grain 2, d) structure interconnectée observée sur le plan du joint, e) profil de concentration en Cr selon la direction 1 perpendiculaire au plan du joint de grains, f) profil de concentration en Cr selon la direction 2 parallèle au plan du joint de grains.

### III. DISCUSSION

#### *La ségrégation intergranulaire après vieillissement thermique dans les aciers ODS*

Les caractérisations EFTEM et SAT mettent en évidence qu'une ségrégation intergranulaire de Cr se produit après un vieillissement thermique dans l'acier non renforcé Fe-18Cr vieilli à 450°C ou 500°C pendant 5000 heures et les aciers renforcés Fe-18Cr-ODS et Fe-14-ODS vieillis respectivement à 450°C ou 500°C pendant 5000 heures et 450°C pendant 10000 heures. Cette ségrégation semble être dépendante de l'énergie du joint de grains : elle apparaît plus prononcée pour les joints de grains d'énergie élevée et moins prononcée pour les joints de grains d'énergie faible.

Sur le plan théorique, des modèles de ségrégation aux interfaces ont été élaborés. Ils reposent sur la théorie de l'adsorption de solutés aux interfaces. Cette théorie a été développée initialement par J. W. Gibbs [11]. Gibbs considère l'interface, ici le joint de grains, comme étant une phase bidimensionnelle contenant la totalité des atomes adsorbés. Le volume extérieur à l'interface constitue une autre phase de composition constante. A l'aide de ces hypothèses, Gibbs détermine la variation de l'énergie intergranulaire  $\gamma$  (en J/m<sup>2</sup>) en fonction des potentiels chimiques  $\mu_i$  de la composition, et de l'enrichissement en élément soluté au joint de grains selon l'expression suivante :

$$d\gamma = -\Gamma d\mu$$

Cette expression relie  $\Gamma$ , l'excès de moles  $n$  de l'espèce soluté par unité de surface du joint de grains, à la variation de l'énergie intergranulaire  $\gamma$  (en J/m<sup>2</sup>). Un autre traitement théorique de la ségrégation aux joints de grains a été développé par D. McLean [12], à partir des travaux de Gibbs. Selon McLean, la ségrégation d'un soluté aux joints de grains en fonction de la composition chimique et de la température de la solution solide peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\beta_i = x_i^{\text{JDG}} / x_i = \exp(-\Delta G_i^{\text{JDG}} / RT)$$

Avec  $x_i^{\text{JDG}}$  la fraction molaire en soluté  $i$  dans le joint,  $x_i$  la fraction molaire de soluté  $i$  dans la matrice,  $T$  la température et  $R$  la constante des gaz parfaits.  $\Delta G_i^{\text{JDG}}$  est l'enthalpie libre de ségrégation de l'élément  $i$ , cette enthalpie doit être négative pour que l'élément  $i$  ségrége aux joints de grains. D'après les travaux de Lejcek et Hofmann [13],  $\Delta G_{Cr}^{GB} = -4,9 \text{ KJ/mol}$ , dans une matrice ferritique. Cette valeur négative suggère donc que le chrome pourrait ségréger aux

interfaces intergranulaires. Ceci est bien conforme à nos observations et permet de comprendre l'enrichissement en Cr dans les joints de grains de nos matériaux.

Si le chrome possède bien une affinité avec les joints de grains, nous avons également montré que le niveau de ségrégation diffère selon l'énergie de ce dernier. Il est à noter que nous n'avons pas fait d'étude propre de l'énergie des joints, nous nous sommes seulement basé sur des considérations qualitatives à partir de l'axe et de l'angle de rotation, de fait l'estimation de l'énergie des joints reste un point de l'étude à améliorer. En revanche, nous observons clairement que le degré de ségrégation varie énormément d'un joint de grains à un autre présentant une structure d'interface différente. Ainsi, il est, en général, plus faible aux joints de grains faiblement désorientés qu'aux joints de grains fortement désorientés. Joshi [14] a prouvé en étudiant la ségrégation du silicium aux joints de grains des aciers, que le Si présente un comportement similaire à celui du Cr reporté ici et qu'il ségrège de préférence aux joints fortement désorientés plutôt qu'aux joints de grains faiblement désorientés. Nos résultats sont également en bon accord avec les travaux de Zhou et al. [15]. Ils ont montré que dans l'alliage Fe-Cr, la concentration de Cr après ségrégation est plus élevée aux joints de grains à forte angle de désorientation qu'aux joints à faible angle, qui eux présentent une concentration de Cr négligeable. Une des explications de ce phénomène est que les angles de rotation plus élevés, définissant la structure du joint, peuvent entraîner des volumes libres plus importants, ce qui offre davantage d'espace pour la ségrégation des solutés [14]. Par ailleurs on peut penser que l'énergie de ségrégation soit plus importante en valeur absolue pour les joints de plus forte énergie.

Ainsi, la ségrégation aux joints de grains est un processus qui tend à minimiser l'énergie libre de Gibbs (comme exprimé ci-dessus) par l'enrichissement des joints de grains en éléments de soluté : plus les joints de grains sont enrichis, plus le système est thermodynamiquement stable [16, 17]. De très nombreux autres résultats expérimentaux mettent également en évidence le fait que plus un joint de grains est fortement désorienté, plus la tendance à la ségrégation d'impuretés y est forte [18-20]. Dans [21], il a été montré que la ségrégation de l'Argent dans le Plomb est plus importante aux joints de grains généraux qu'aux joints de grains spéciaux tels que le joint de coïncidence  $\Sigma=3$ . De même, Howell et al. [22, 23] en étudiant la ségrégation d'atomes de chrome dans le Tungstène à l'aide de techniques de microscopie ionique, ont montré que plus un joint de grains est spécial, moins la ségrégation y est importante. Par

exemple, un joint de grains de coïncidence  $\Sigma=33$  ségrège 2 fois moins qu'un joint  $\Sigma=57$ . Donc, la ségrégation est plus importante aux joints de grains de forte désorientation qu'aux joints de faible désorientation. Ce résultat est aussi en accord avec celui énoncé par Gleiter [24]. Ceci nous montre bien que la ségrégation d'impuretés est très sensible à la désorientation du joint de grains.

#### *La décomposition spinodale aux joints de grains de forte énergie*

Au-delà de ces études de dépendance enrichissement-désorientation, les joints de grains faiblement et fortement désorientés ont révélé des comportements d'enrichissements en Cr étonnants : les joints de grains de faible désorientation présentent un enrichissement en Cr discontinu et ponctuel, alors que la sonde atomique tomographique a montré que l'enrichissement des joints de grains fortement désorientés présentait des oscillations. La ségrégation ponctuelle observée pour les joints faiblement désorientés semble correspondre à la formation de précipités  $\alpha'$  dans ces joints via un mécanisme classique germination-croissance hétérogène ou bien à un mécanisme transitoire entre la décomposition spinodale et la germination-croissance, comme évoqué au chapitre 3.

En ce qui concerne les joints de grains fortement désorientés, un enrichissement continu en Cr a été observé en EFTEM. Un des apports marquants de la sonde atomique tomographique est la mise en évidence d'hétérogénéités du chrome sur le plan du joint de grains. Une structure interconnectée a effectivement été observée. En outre, des fluctuations périodiques de concentration en Cr sont enregistrées sur le plan du joint de grains. De plus, une évolution temporelle de la longueur d'onde a été détectée (de 5 nm à 5000 h à 15 nm à 10000 h). Des observations similaires ont été faites par Da Silva et al. [25, 26] dans l'alliage Fe-Mn. Les auteurs ont mené une étude expérimentale et théorique qui a révélé l'existence de fluctuations spinodales 1D et 2D induites par la ségrégation de Mn aux défauts de structure que sont les dislocations et les joints de grains. Nous suggérons donc que la ségrégation de Cr aux joints de grains fortement désorientés dans nos matériaux induit une décomposition spinodale.

#### IV. CONCLUSION DU CHAPITRE

L'étude des joints de grains avant vieillissement thermique nous a permis de déterminer les différentes classes de joints de grains présents dans nos aciers ODS par l'analyse des cartographies TKD. Il en ressort que la proportion des joints de grains fortement désorientés ou généraux est plus importante que celles des joints de grains faiblement désorientés ou spéciaux. Ces joints ne présentent pas de signe de ségrégation de Cr quelle que soit leur nature.

Après vieillissement thermique, le chrome ségrège aux joints de grains. Cette ségrégation est très sensible à la désorientation des joints de grains. Il en ressort deux comportements d'enrichissement différents selon la nature de ces derniers :

- Un enrichissement discontinu et ponctuel pour les joints de grains faiblement désorientés. Nous suggérons que ce sont des phases  $\alpha'$  qui sont formés par mécanisme classique de germination-croissance.
- Un enrichissement continu et en quantité plus importante a été observé dans les joints de grains fortement désorientés. Il est proposé que la ségrégation de Cr induit une décomposition spinodale au niveau des joints de grains.

## Références

- [1] M. Dadé, Plasticité d'alliages nanorenforcés pour le gainage combustible des réacteurs de 4ème génération : compréhension et modélisation de l'influence des différents paramètres microstructuraux sur le comportement d'alliages modèles, thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2015.
- [2] M. Praud, Plasticité d'alliages renforcés par nanopréciipitation, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse 3, 2013.
- [3] L. Priester, Les joint de grains : de la théorie à l'ingénierie, EDP Sciences ed., (2006). p 484.
- [4] P. Lejcek, Grain Boundary Segregation in Metals, Springer, (2010). p 239.
- [5] D. Wolf et J. F. Lutsko, Z. Kristallogr, 189 (1989) 239.
- [6] D. Wolf, Acta Metall. Mater., 38 (1990) 781-790.
- [7] H. Mehrer, Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Springer (2007) p 651.
- [8] W.T. Read And W. Shockley, dislocation models of crystal grains boundaries, Physical review, 1950.
- [9] H. Gleiter and B. Chalmers, High angle grain boundaries, Progress in Materials Science, Pergamon Press, Oxford, (1972) 16.
- [10] C. Herring, The Physics of Powder Metallurgy, W. E. Kingston, Eds. McGraw-Hill Book Co., New York, (1951
- [11] J. W. Gibbs, On the Equilibrium of heterogeneous substances, J. I, Trans. Conn. Acad. Arts Sci. 3(1874), 108-248.
- [12] D. McLean, Grain boundaries in Metals, (Oxford University Press, Oxford), (1957), 116-150.
- [13] P. Lejcek, S. Hofmann, Surface and Interface Analysis, 36(2004), 938.
- [14] A. Joshi, Segregation at selective grain boundaries and its role in temper embrittlement of low alloy steels, Scripta Met., 9(1975), 251-260.
- [15] X. Zhou, X. Yu, T. Kaub, R.L. Martens, G.B. Thompson, Grain boundary specific

segregation in nanocrystalline Fe (Cr), Scientific reports, 6(2016), 34642.

[16] R. Kirchheim, Grain coarsening inhibited by solute segregation, *J. Acta Mater.* 50 (2002), 413-419.

[17] C.E. Krill, H. Ehrhardt, and R. Birringer, *Z. Metallkd*, Thermodynamic stabilization of nanocrystallinity, *J. International Journal of Materials Research*, 96(2005), 1134-1141.

[18] H. Mykura, *Grain Boundary Structure and Kinetics*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1980, pp. 209-238.

[19] F.S. Chen and A.U. King, Misorientation effects upon diffusion induced grain boundary migration in the copper-zinc system, *Acta Metall.* Vol. 36 (1988) pp 2827-2839.

[20] A. Otsuki and M. Mizuno, *Proceedings of JIMIS-4*, Transactions of Japan Institute of Metals (Suppl.) 27 (1986) pp. 789-800.

[21] G. F. Bolling and W. C. Winegard, *J. Inst. of Metals* 86, 492 (1957).

[22] P. R. Howell, D. E. Fleet, T. F. Page and B. Ralph: *Proc. T<sup>1</sup>- International Conference on Strength of Metals and Alloys*, Vol.1, Cambridge (1973) p. 149

[23] P. R. Howell, D. E. Fleet, A. Hildon and B. Ralph, *J. Micros.* 107, 155 (1976)

[24] H. Gleiter, The segregation of copper at high angle grain boundaries in lead, *Acta Met.* 18, 117 (1970).

[25] A. K. da Silva , G. Leyson, M. Kuzmina, D. Ponge, M. Herbig, S. Sandlöbes, B. Gault, J. Neugebauer, D. Raabe, Confined chemical and structural states at dislocations in Fe- 9wt%Mn steels: A correlative TEM-atom probe study combined with multiscale modelling, *Acta Mat.* 124(2017)

[26] A. K. da Silva, D. Ponge, Z. Peng, G. Inden, Y. Lu, A. Breen, B. Gault, D. Raabe, Phase nucleation through confined spinodal fluctuations at crystal defects evidenced in Fe-Mn alloys, *Nature communication*, 1137(2018).



## **CHAPITRE 5 : COMPORTEMENT SOUS IRRADIATIONS**

*Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement des aciers ODS sous irradiations aux ions et aux neutrons. Après nous être intéressés à la formation de la phase  $\alpha'$  dans la matrice et aux joints de grains à la suite d'un traitement thermique, nous avons étudié l'apparition de la phase  $\alpha'$  dans la matrice et aux joints de grains sous irradiation ionique. La compréhension de l'apparition de la phase  $\alpha'$  en conditions purement thermiques couplé aux résultats obtenus sous irradiation ionique, a permis de mieux comprendre la formation de cette phase sous irradiation neutronique.*

## I. IRRADIATIONS AUX IONS

### 1. Etude de la démixtion $\alpha$ - $\alpha'$ dans la matrice

Nous avons vu qu'au cours des vieillissements thermiques la cinétique de démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$  dépend de la température, de la durée de vieillissement, de la teneur en Cr ou encore de la présence des nano-oxydes dans les matériaux. Nous voulons maintenant savoir quel est l'effet de l'irradiation sur la formation de la phase  $\alpha'$ , à savoir si un bombardement ionique est capable d'accélérer ou de modifier sa formation ou bien encore de la retarder voire de la supprimer. Les résultats obtenus nous permettront de mieux comprendre le mécanisme de démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$  sous irradiations aux neutrons (partie II) où les effets thermiques et balistiques coexistent du fait de la longue exposition et du faible flux d'irradiation.

#### 1.1. Conditions d'irradiations

Des irradiations ex-situ aux ions ont été effectuées sur la ligne Epiméthée de JANNuS-Saclay. Les mêmes nuances que précédemment étudiées, à savoir les nuances ODS Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS (filée) ont été irradiées à 400°C afin d'être comparées aux résultats obtenus sous vieillissement thermique. Des ions Fe<sup>+</sup> de 500 keV ont été utilisés à un flux de  $3,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Comme le montrent les profils SRIM de la Figure 76, le dommage créé par des ions de 500 keV est relativement homogène dans l'épaisseur : il est par exemple compris entre 30 et 45 dpa sur les 100 nm de la lame mince pour l'irradiation de 2,4 heures (figure 76a) et compris entre 65 et 90 dpa sur les 100 nm de la lame mince pour l'irradiation de 4,7 heures (figure 76b). Deux doses d'irradiation ont été étudiées : 40 et 80 dpa. Ces doses constituent la valeur moyenne obtenue sur les 200 premiers nanomètres. Les conditions de ces irradiations sont détaillées dans le tableau 10 suivant.

Tableau 10 : Conditions des irradiations aux ions à 400°C (à JANNuS-Saclay).

Ions	E (keV)	T (°C)	Flux ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Taux de dommage ( $\text{dpa} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Fluence totale ( $\text{cm}^{-2}$ )	Dose (dpa)	Temps d'irradiation (en heures)
Fe <sup>+</sup>	500	400	$3,5 \cdot 10^{12}$	$4,56 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{16}$	40	2,4
Fe <sup>+</sup>	500	400	$3,55 \cdot 10^{12}$	$4,63 \cdot 10^{-3}$	$9,06 \cdot 10^{16}$	80	4,7

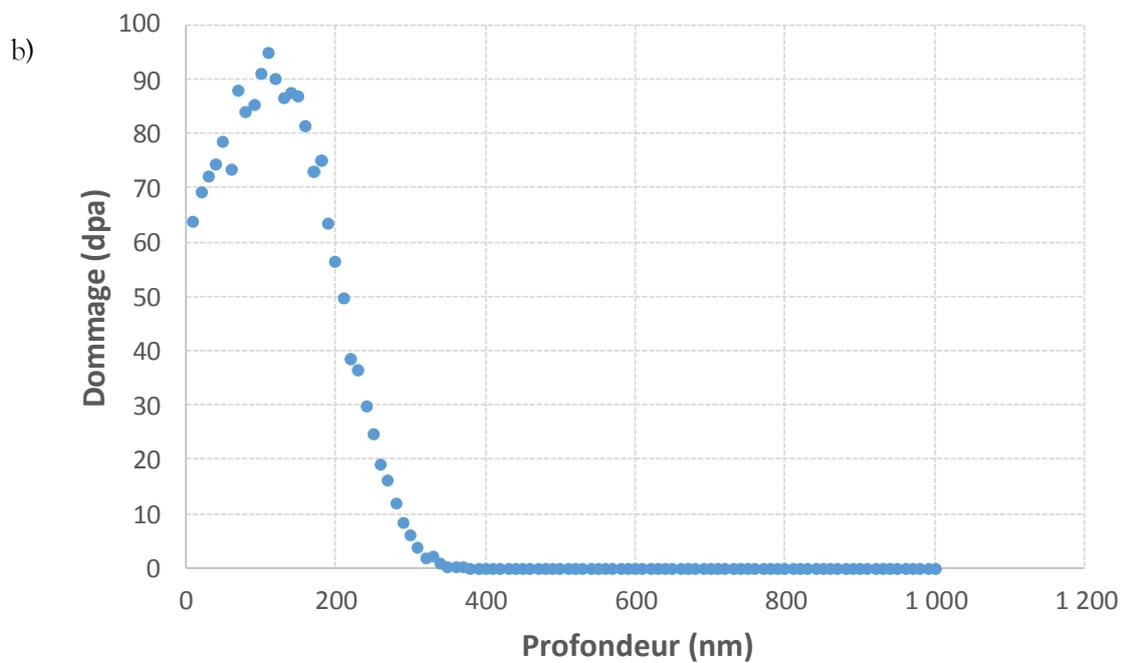
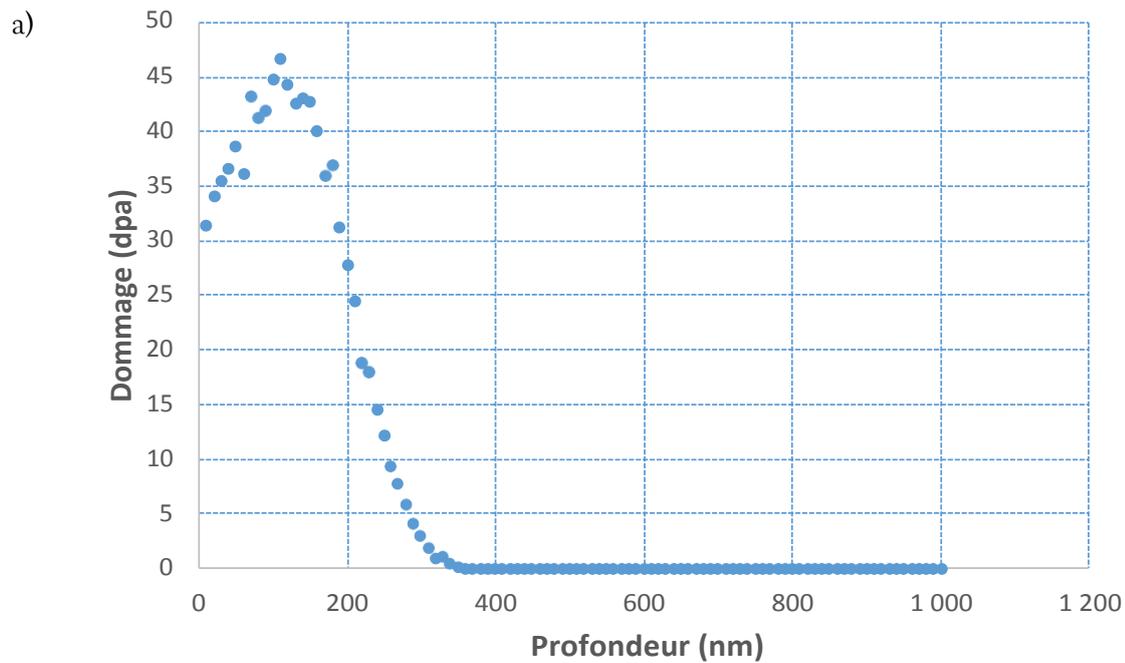


Figure 76 : Profils de dommage pour les irradiations aux ions à 400°C, (a) pour la dose 40 dpa et (b) pour la dose 80 dpa.

## 1.2. Résultats expérimentaux

Les résultats des observations par MET pour les deux aciers Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS irradiés à 40 et 80 dpa sont présentés respectivement sur les figures 77 et 78. Concernant l'acier Fe-14Cr-ODS (figure 77), les images en champ clair montrent clairement la présence en forte densité de nouveaux objets, de contrastes noirs, apparus au cours de l'irradiation (figure 77a (40

dpa) et 77d (80 dpa)). Afin d'avoir une idée plus précise sur la nature de ces nouveaux contrastes, des cartographies obtenues sur le seuil M du fer et du chrome ont été réalisées. Nous observons des zones appauvries en Fe (figure 77b (40 dpa) et 77e (80 dpa)) se corrélant à des zones enrichies en Cr (figure 77c et 77f). Nous pouvons en conclure que le chrome n'est plus réparti de façon homogène dans la matrice et que la matrice présente bien une démixtion des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$ . Une particularité de la démixtion est également mise en évidence sur les figures 77c (40 dpa) et 77f (80 dpa) : une distribution périodique semble se dessiner sur la figure 77c. Cette distribution montre une structure interconnectée qui rappelle les caractéristiques d'une décomposition spinodale pour des matrices Fe-Cr à forte teneur en Cr. De plus, en comparant les figures 77c et 77f, qui représentent la microstructure à 40 et 80 dpa, on s'aperçoit que la phase  $\alpha'$  a augmenté de taille avec l'augmentation de la dose d'irradiation. Le diamètre équivalent moyen a été déterminé avec l'outil Visilog : ce dernier vaut 3 nm pour la dose 40 dpa et 10 nm pour la dose 80dpa.

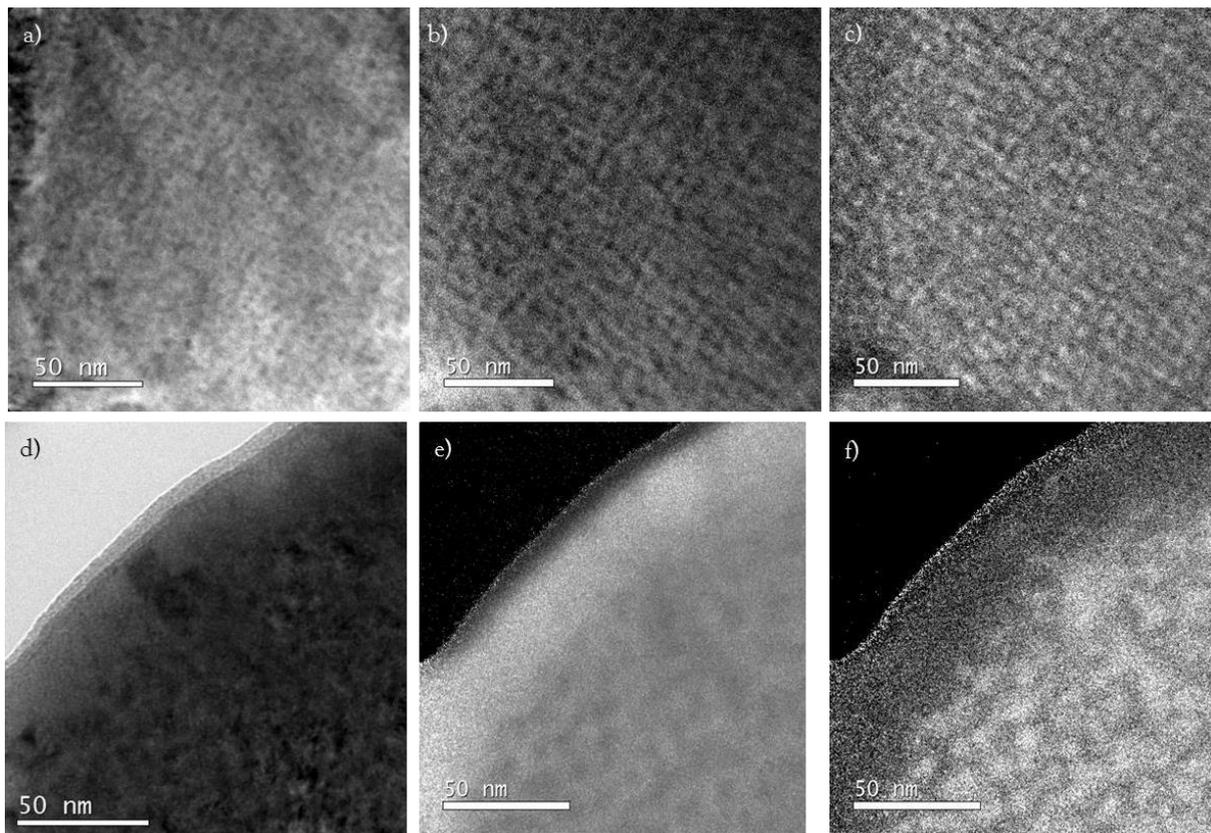


Figure 77 : Analyse chimique de la nuance Fe-14Cr-ODS irradiée aux ions à 400°C à une dose de 40 (a, b, c) et 80 dpa (d, e, c) : micrographies MET de l'état irradié à une dose de 40 dpa (a) et à une dose de 80 dpa (d), cartographies des éléments Fe (b et e), et Cr (c et f)

réalisées en EFTEM.

En ce qui concerne l'acier Fe-18Cr-ODS irradié dans les mêmes conditions, la figure 78 présente les observations par MET de sa microstructure. Après une irradiation de 40 dpa, ni l'image en champ clair (figure 78a), ni la cartographie de Fe (figure 78b) ni la cartographie de Cr (figure 78c) ne montrent clairement la présence de précipité  $\alpha'$ . Il se peut qu'une démixtion ait eu lieu mais elle est encore très fine, seules des analyses complémentaires par sonde atomique tomographique permettraient de confirmer l'absence ou la présence de toute démixtion à cette dose. En revanche, les cartographies figure 78e (Fe) et 78f (Cr), propres au champ clair de la figure 78d, mettent clairement en évidence la présence de précipités  $\alpha'$ , de diamètre moyen 4 nm, apparus après l'irradiation à 80 dpa. Cependant, contrairement à la nuance Fe-14Cr ODS, aucune structure interconnectée n'est visible, la phase  $\alpha'$  est présente sous forme de précipités isolés.

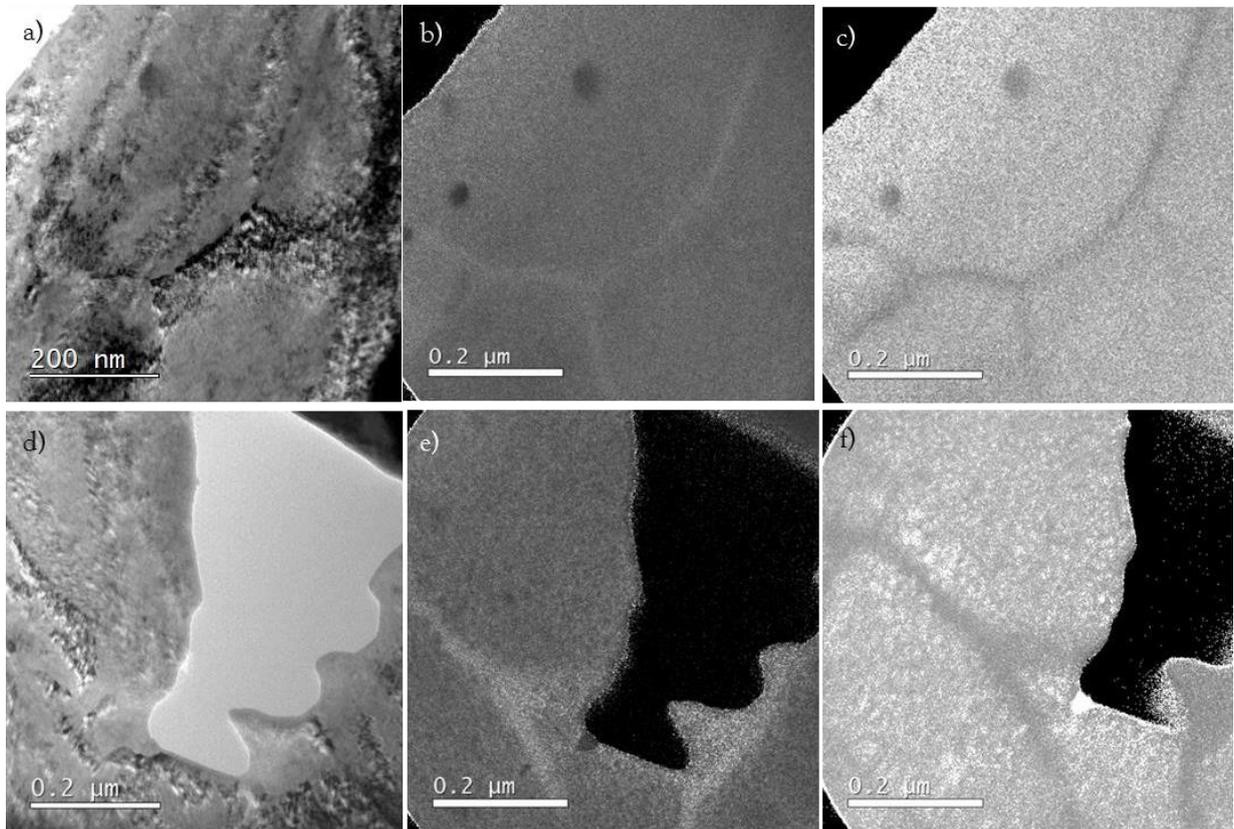
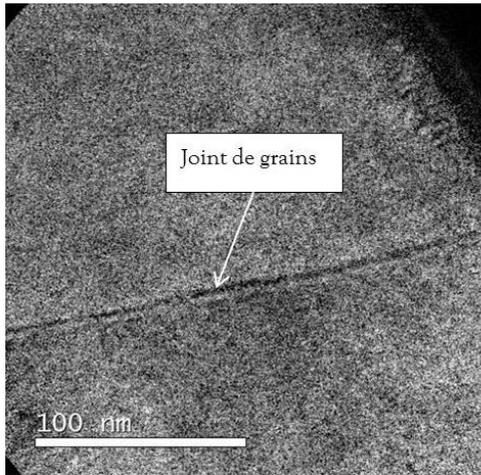


Figure 78 : Analyse chimique de la nuance Fe-18Cr-ODS irradiée aux ions à 400°C la dose 40 (a, b, c) et 80 dpa (d, e, f) : micrographies MET de l'état irradié avec une dose de 40 dpa (a) et avec une dose de 80 dpa (d), cartographies des éléments Fe (b et e) et Cr (c et f) réalisées en EFTEM.

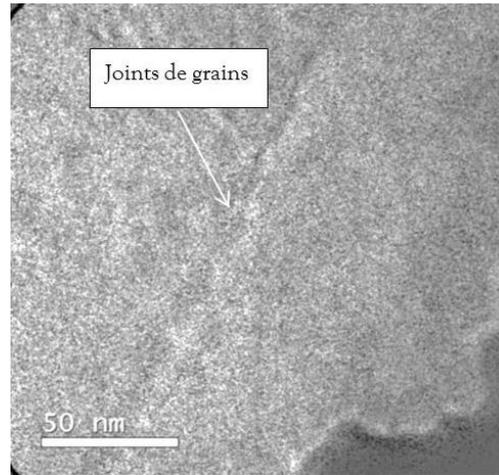
## 2. Etude du comportement des joints de grains

Nous avons vu au chapitre précédent que sous traitement thermique, certains joints de grains s'enrichissent en Cr et peuvent présenter une démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$ . Nous avons également voulu savoir ce qu'il en était sous irradiation. Pour ce faire, des caractérisations aux ions ont été réalisées sur d'échantillons des matériaux ODS Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS irradiés à différentes températures (300°C, 400°C et 500°C) et différentes doses (80 et 100 dpa). Les cartographies acquises au seuil du Cr après ces irradiations à différentes doses et températures sont présentées sur la figure 79. Quelles que soient les conditions d'irradiation et teneur en Cr, les cartes mettent clairement en évidence l'appauvrissement en chrome aux joints de grains. Cependant, cette déplétion semble moins prononcée après les irradiations à 300°C qu'après les irradiations à 400 et 500°C (même si un effet d'énergie de joints de grains, non étudié ici, peut aussi expliquer ce phénomène).

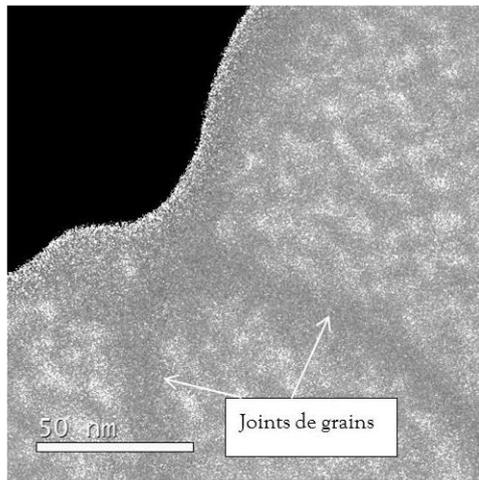
a) Fe-14Cr-ODS irradié à 300°C-100 dpa



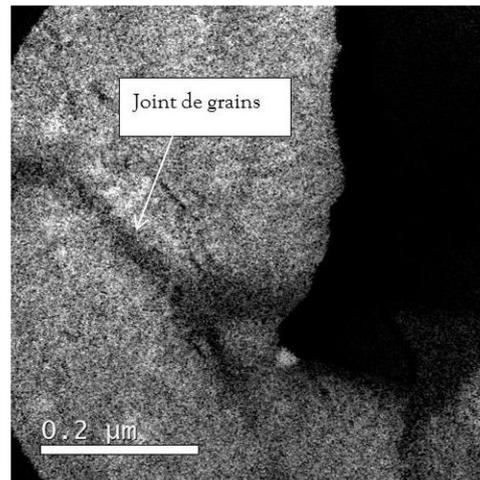
b) Fe-18Cr-ODS irradié à 300°C-100 dpa



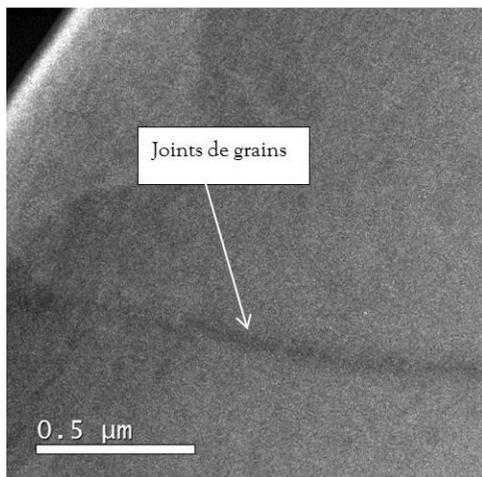
c) Fe-14Cr-ODS irradié à 400°C-80 dpa



d) Fe-18Cr-ODS irradié à 400°C-80 dpa



e) Fe-14Cr-ODS irradié à 500°C-100 dpa



f) Fe-18Cr-ODS irradié à 500°C-100 dpa

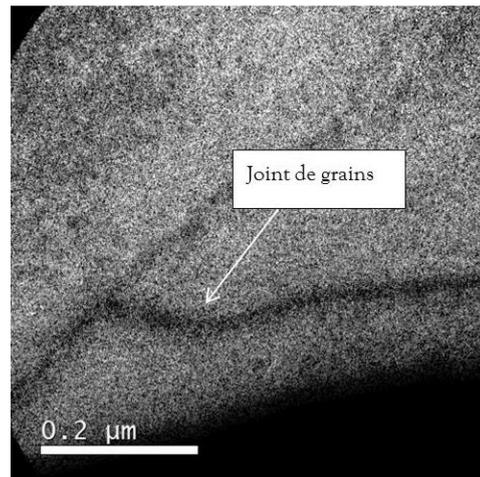


Figure 79 : Cartographies de Cr réalisées en EFTEM sur les nuances Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS irradiées à 300°C-100 dpa (a et b), à 400°C-80 dpa (c et d) et à 500°C-100 dpa (e et f).

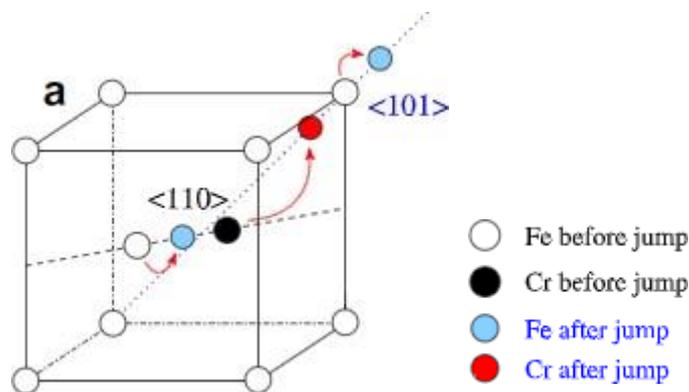
## II. DISCUSSION DES RESULTATS

### *Démixtions des phases $\alpha$ - $\alpha'$ aux joints de grains sous irradiation*

Contrairement aux résultats obtenus sous vieillissement thermique, aucune démixtion n'a été constatée aux joints de grains puisque tous les joints que nous avons observés sont systématiquement appauvris en Cr. Il est donc logique qu'aucune phase  $\alpha'$  n'y soit apparu sous irradiation.

Comme indiqué dans le chapitre 1, l'irradiation crée dans l'alliage une surconcentration en défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) supérieures de plusieurs ordres de grandeur dans certains cas aux concentrations d'équilibre thermique. La migration de ces défauts dans le volume du cristal accélère la diffusion et par voie de conséquence accélère la décomposition de l'alliage. Ce phénomène est connu sous le nom de diffusion accélérée par l'irradiation. Les lacunes et les interstitiels migrent vers les puits de défauts (joints de grains, dislocations...) et par effet d'entraînement et/ou échange avec les atomes, les flux de défauts en direction des puits peuvent aussi induire des flux d'éléments d'alliage vers les puits ou dans le sens contraire (échange avec les lacunes). Ces flux de défauts et d'espèces chimique peuvent modifier la composition de l'alliage au voisinage des puits lorsque notamment les différents éléments chimiques ne s'échangent pas à la même vitesse avec les défauts ponctuels entraînant ainsi une variation locale de composition. Ce phénomène est connu sous le nom de ségrégation induite par irradiation (en anglais Radiation Induced Segregation (RIS)). Un alliage à faible teneur en une espèce chimique peut ainsi être localement sursaturé et se décomposer ou donner lieu à de la précipitation au voisinage des puits de défauts (on appelle ce phénomène la précipitation induite par irradiation). Dans les aciers ferritiques envisagés pour les réacteurs nucléaires de génération IV, la ségrégation induite par l'irradiation peut amener à un appauvrissement en chrome au voisinage des puits de défauts qui peut sensibiliser le matériau vis à vis de la corrosion ou à un enrichissement en chrome qui peut initier localement la décomposition du système et donc le fragiliser. Plusieurs scénarii peuvent être attendus. Si les lacunes migrent seules vers les puits de défauts, dans ce cas, les éléments d'alliage migreront en sens opposé, et l'élément qui ségrégera au voisinage du puits de défauts sera l'élément qui diffuse le moins vite par la diffusion lacunaire. Dans le cas des alliages Fe-Cr, il s'agit du Fe : les coefficients de diffusion du chrome sont supérieurs à ceux du fer pour les concentrations inférieures à 50%Cr [1,2], on pourra donc s'attendre à un appauvrissement local en Cr au voisinage des puits.

Ce phénomène s'appelle l'effet Kirkendall inverse. Il est également possible que les lacunes interagissent avec les atomes de soluté et forment des paires liées. Dans ce cas, les éléments d'alliage migrent dans la même direction que les lacunes. C'est ce qu'on appelle l'effet d'entraînement. Dans le cas des alliages Fe-Cr, l'énergie de liaison entre une lacune et un atome de Cr est de 0,094 eV [3]. Ainsi, pour les températures d'irradiation que nous avons choisies, il est fort probable que cette liaison de faible énergie soit rompue par l'agitation thermique et que les atomes de Cr ne soient donc pas entraînés par les lacunes. Enfin, un dernier mécanisme est capable d'emmener les atomes de Cr vers les joints de grains, il s'agit de l'effet d'entraînement par les interstitiels. En effet, sous irradiation, après les chocs balistiques, les atomes de Cr peuvent se stabiliser sous forme de « dumbbell (haltère) » mixte, c'est-à-dire qu'un atome de Cr et qu'un atome de Fe se partagent le même site interstitiel. L'atome de Cr en question pourra par la suite diffuser facilement en passant d'un site à un autre. Choudhury et al. [4] décrivent le déplacement des atomes de Cr par mécanisme interstitiel comme une simple translation sur un site premier voisin (par la migration d'un des deux atomes de l'altère sur un site voisin sans changement de la direction de l'altère), une configuration de déplacement est illustrée sur la figure 80 [5]. Choudhury et al. [4] ont calculé le coefficient de diffusion du chrome et ils trouvent qu'il est toujours supérieur à celui du fer entre 400 et 1300K.



**Figure 80 : Migration interstitielle des atomes de Cr par une simple translation sur un site premier voisin [5].**

Les travaux de thèse de Senninger [6] indiquent également que le chrome diffuse plus vite que le fer par le mécanisme interstitiel. Il a, par ailleurs, été montré que le chrome est plus mobile dans les alliages Fe-Cr dilués [6]. Dans le cas des alliages Fe-Cr, l'énergie de liaison d'un dumbbell est élevée, on peut s'attendre donc à une diffusion par mécanisme interstitiel.

Ainsi une compétition régnera au sein du matériau entre enrichissement en Cr aux joints de grains par migration interstitielle ou bien déplétion en Cr par effet Kirkendall inverse.

De nombreuses études ont été menées sur le comportement des joints de grains sous irradiation dans les alliages type Fe-Cr. Cependant, aucune étude n'a pas permis de dégager des tendances claires sur les profils de concentration de chrome (enrichissement ou appauvrissement) induits par l'irradiation. En effet, la moitié de ces études observe un enrichissement en chrome au voisinage des joints de grain et l'autre moitié observe un appauvrissement. Par exemple, les études de Was et al. [7] et Wharry et al. [8] ont montré un enrichissement en chrome aux joints de grains dans les alliages ferritiques/martensitiques. Cet enrichissement dépend principalement de la concentration en Cr initiale et des températures d'irradiation. Ils ont constaté que les joints de grains sont enrichis en Cr après une irradiation à 400°C dans l'alliage T91 à 9% de Cr, alors qu'ils sont appauvris en Cr après une irradiation à 500°C dans les alliages HT9 et HCM12A, les deux ayant 12% de Cr, après une irradiation aux protons de 2,0 MeV. Une inversion de ségrégation a de fait été constatée. Cette inversion a été attribuée à la prédominance du mécanisme lacunaire à hautes températures, et à la prédominance du mécanisme interstitiel pour les températures plus basses [9]. Les études théoriques de Piochaud et al. [10] et de Thuinet et al. [11] (figure 81), en bon accord avec les résultats expérimentaux de Wharry et al [8, 9], ont montré, que le seuil de transition entre les régimes d'enrichissement et d'appauvrissement dépend de la concentration de la solution solide homogène de l'alliage. Ces résultats prédisent en outre que l'enrichissement sera d'autant plus grand que la température est basse. D'autres études ont montré que d'autres facteurs peuvent aussi influencer le comportement du Cr aux joints de grains. Il a été ainsi montré récemment par Aydogan et al.

[12] et également par Hu et al [13], à flux et température fixés, que l'orientation des joints de grain a une influence sur les profils de concentration de chrome dans leur voisinage. Cette orientation peut induire aussi bien un enrichissement qu'un appauvrissement en chrome au voisinage des joints de grains.

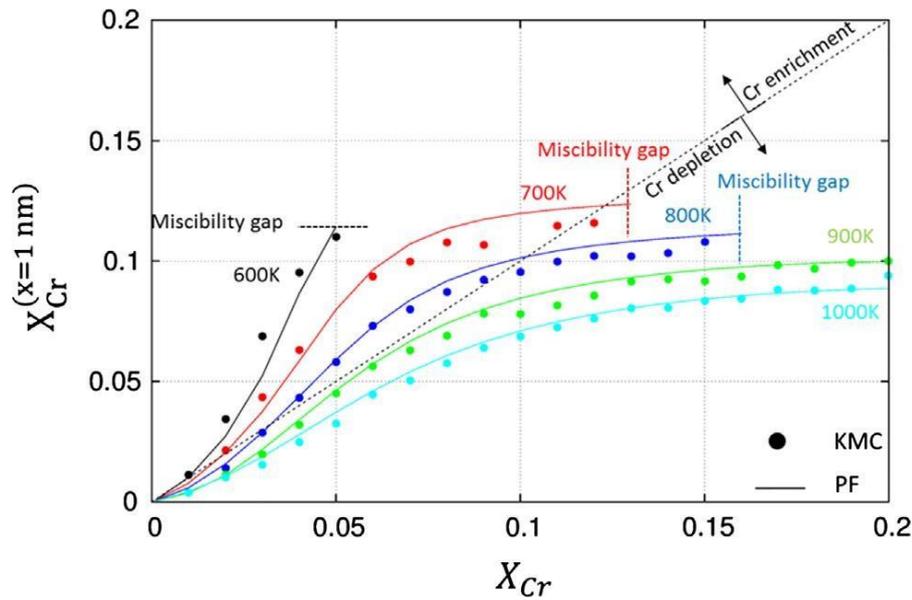


Figure 81 : Evolution de la concentration en Cr calculé à 1 nm des puits de défauts en fonction de la teneur en Cr et la température d’irradiation [11].

Les résultats que nous avons obtenus au cours de cette étude montrent une déplétion de Cr aux joints de grains pour les nuances à 14 et à 18% de Cr après une irradiation à 300, 400 et 500°C. Ces résultats prouvent que le mécanisme prépondérant est le mécanisme lacunaire induit par la migration des lacunes vers les puits, s’accompagnant de la diffusion du Cr dans le sens opposé. De plus, il a été constaté qualitativement que le phénomène de déplétion semble être moins prononcée à 300°C qu’aux autres températures (voir figure 79 a et b). Nous suggérons donc que 300°C est une température proche de la température de transition en dessous de laquelle, un enrichissement en Cr aux joints de grains est possible.

On peut en revanche noter que concernant les dislocations, qui s’avèrent être également des puits pour les défauts (notamment les interstitiels) cette transition a été clairement observée. On peut notamment voir sur la figure 82 (a et b) une dislocation riche en Cr après une irradiation à 500°C de l’alliage Fe-14 Cr ODS alors que la dislocation observée dans la nuance à 18%Cr est clairement appauvrie en Cr (figures 82 c et d). Ce comportement peut se comprendre à partir des résultats présentés sur figure 81 en tenant compte du fait que les dislocations sont des puits qui attirent préférentiellement les interstitiels comparées aux joints de grains. Ainsi la température à laquelle on s’attend à observer un appauvrissement en Cr est plus élevée que pour un joint de grains.

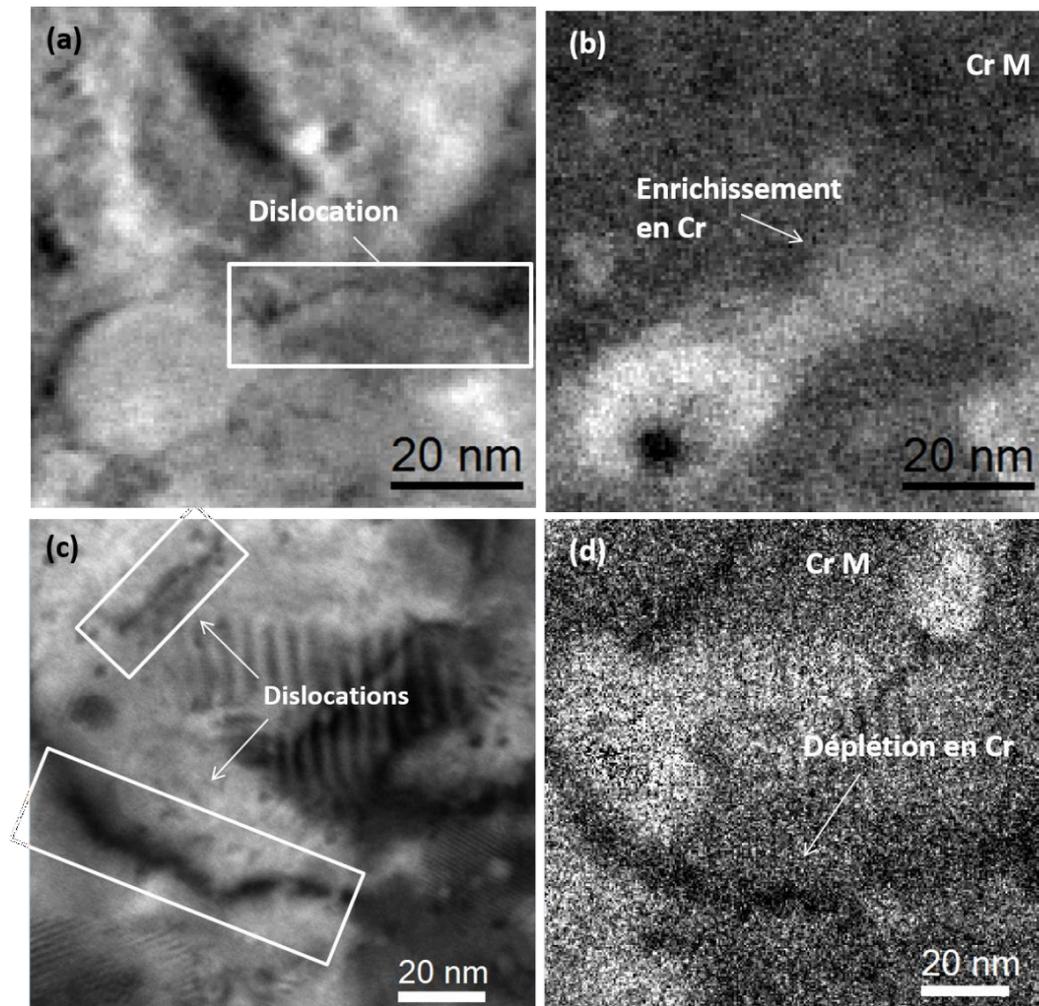
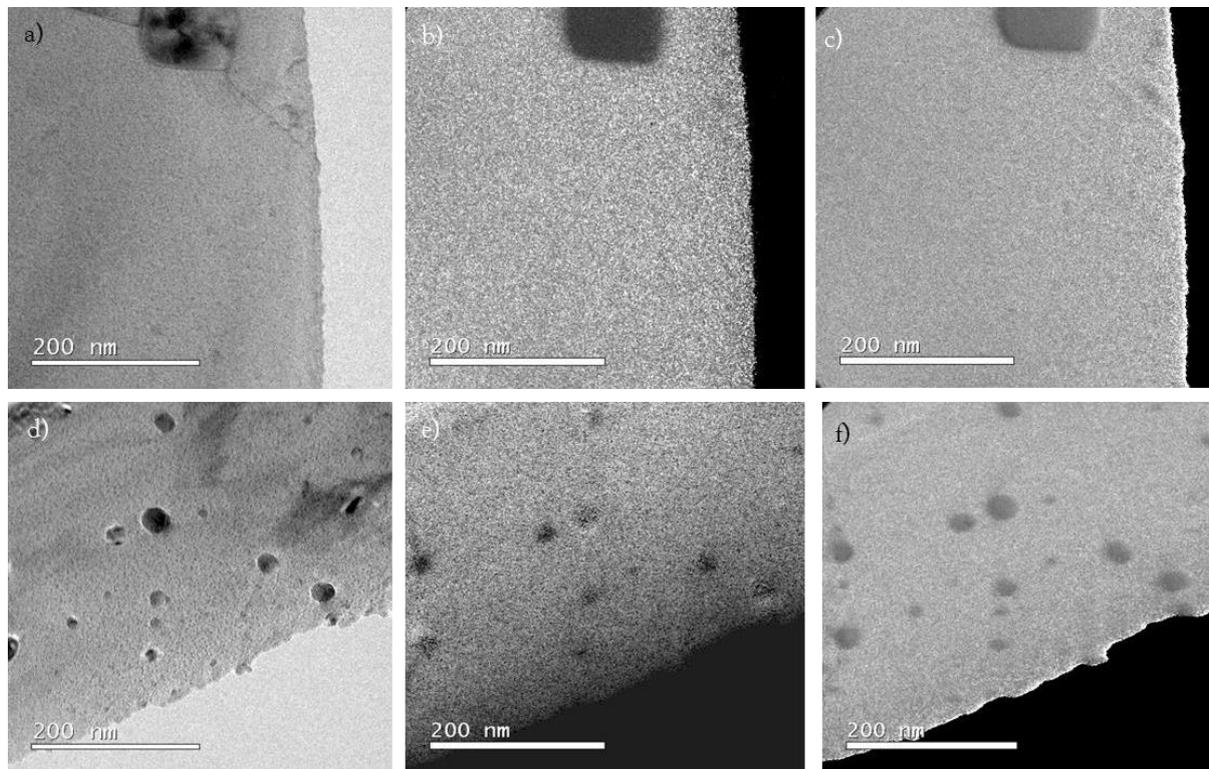


Figure 82 : Enrichissement en Cr sur les dislocations observé dans: (a) et (c) Micrographies MET de dislocations, enrichie en Cr dans la nuance Fe-14Cr-ODS (a) et appauvri en Cr dans la nuance Fe-18Cr-ODS (c) irradiée aux ions à 500°C, (b) et (d) cartographies de Cr associées.

#### *Démixtion des phases $\alpha$ - $\alpha'$ sous irradiation*

Les irradiations aux ions jusqu'aux doses de 40 et 80 dpa ont conduit à des microstructures de phases  $\alpha'$  différentes selon la teneur en Cr initiale de l'alliage. Dans un premier temps, afin de démontrer l'effet de l'irradiation sur l'apparition de ces phases, nous décidons de comparer les évolutions observées sous irradiation à celles obtenues dans le cas d'un vieillissement thermique à la même température pour une durée de maintien proche et légèrement supérieure à celle de l'irradiation (7 heures). Pour ce faire, un recuit thermique de ces deux aciers ODS a été réalisé à 400°C pendant 7 heures. Les figures 83 (a et d) montrent les champs clairs des zones étudiées pour les deux matériaux Fe-14Cr ODS et Fe-18Cr-ODS. Les cartographies de Fe et de Cr obtenues après recuit sur ces deux zones sont présentées sur les figures 83 (b, e) et (c, f).

Elles montrent une répartition homogène des atomes de chrome dans la matrice sans formation de précipités  $\alpha'$  dans aucune des deux nuances. Les déplétions en Fe et Cr observées sur la figure 83 (e et f) correspondent aux nano-oxydes.



**Figure 83 : Analyse chimique des nuances Fe-14Cr-ODS (a, b, c) et Fe-18Cr-ODS (d, e, c) vieilles à 400°C pendant 7 heures : micrographies MET de Fe-14Cr-ODS (a) et Fe-18Cr-ODS (d) à l'état vieilli, cartographies des éléments Fe (b et e), et Cr (c et f) réalisées en EFTEM.**

L'irradiation aux ions a donc accéléré la formation de la phase  $\alpha'$  à la température de 400°C dans les aciers ODS Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS. Puisque cette précipitation n'a jamais été observée sous vieillissement thermique à cette température (et pour une durée d'irradiation voisine) en raison de la diffusion trop lente dans ces conditions, les résultats mettent donc en évidence que la précipitation de la phase  $\alpha'$  est accélérée par l'importante quantité de lacunes et d'interstitiels créés sous irradiation. Ceci est en bon accord avec les travaux de thèse de Tissot [14], montrant grâce à des irradiations aux électrons que la formation de la phase  $\alpha'$  peut être accélérée sous irradiation. On peut également constater sur la figure 77 (c et f) que l'irradiation conduit à un mûrissement des phases  $\alpha'$ , ces dernières apparaissent de taille plus importante à une dose plus élevée.

Les figures 77 (c, f) et la figure 78 (f) montrent une microstructure de phase  $\alpha'$  sensiblement différente, suggérant une dépendance en fonction de la teneur initiale en Cr de l'alliage. En effet, dans l'alliage Fe-14Cr-ODS, les phases  $\alpha'$  sont sous forme de distributions plus ou moins périodiques et interconnectées, alors qu'elles apparaissent sous la forme de précipités isolés dans l'alliage Fe-18Cr-ODS.

La structure interconnectée observée ressemble à celle observée dans une nuance Fe-35 at.% Cr [15] vieillie à 475°C pendant 500 heures (figure 84a) et également à celle observée dans l'alliage Fe-46,5 at.% Cr [16] (figure 84b) traité thermiquement à 800°C puis vieilli à 500°C pendant 1000 h. Les auteurs ont montré que cette structure est typique d'une décomposition spinodale. De fait, en plus d'accélérer la formation des phases  $\alpha'$ , il se peut que l'irradiation ait également induit une décomposition spinodale dans un alliage dont la teneur en Cr (14%) est initialement trop faible pour se situer dans le domaine spinodal.

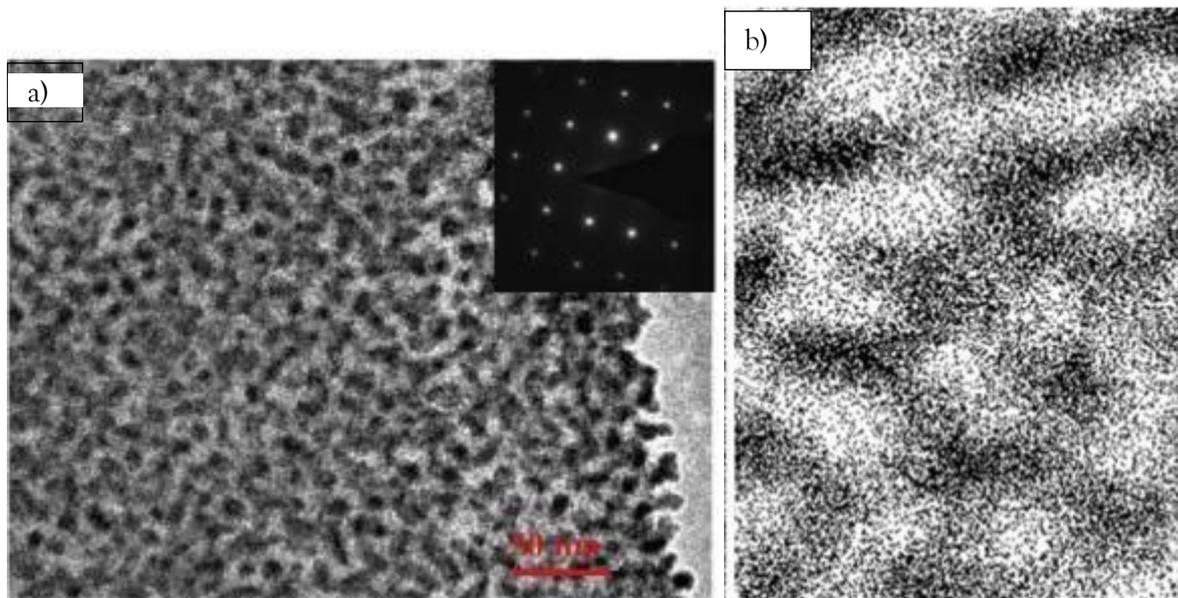


Figure 84 : Structures de la décomposition spinodale observées dans l'alliage Fe-35 at.% Cr (a) vieillie à 475°C pendant 500 heures [15] et dans l'alliage Fe-46,5 at.% Cr (b) traité thermiquement à 800°C puis vieilli à 500°C pendant 1000 heures [16].

Cependant, la seule observation de structures interconnectées ne permet pas de conclure quant au mode de décomposition observé. Deux points doivent être vérifiés :

- L'évolution temporelle de la longueur d'onde moyenne doit suivre une loi puissance dont l'exposant est compris entre 0,15 et 0,2 [17-20].
- La phase  $\alpha'$  doit s'enrichir progressivement en Cr.

L'évolution de la longueur d'onde  $\lambda$  en fonction de la dose d'irradiation est donnée sur la figure 85. Les valeurs de  $\lambda_{\text{moy}}$  sont calculées à partir des distances moyennes relevées entre les précipités  $\alpha'$ . Il apparaît clairement que  $\lambda_{\text{moy}}$  suit une loi puissance dont l'exposant vaut 0,5. Cette valeur est supérieure aux valeurs attendues dans le cas d'une décomposition spinodale.

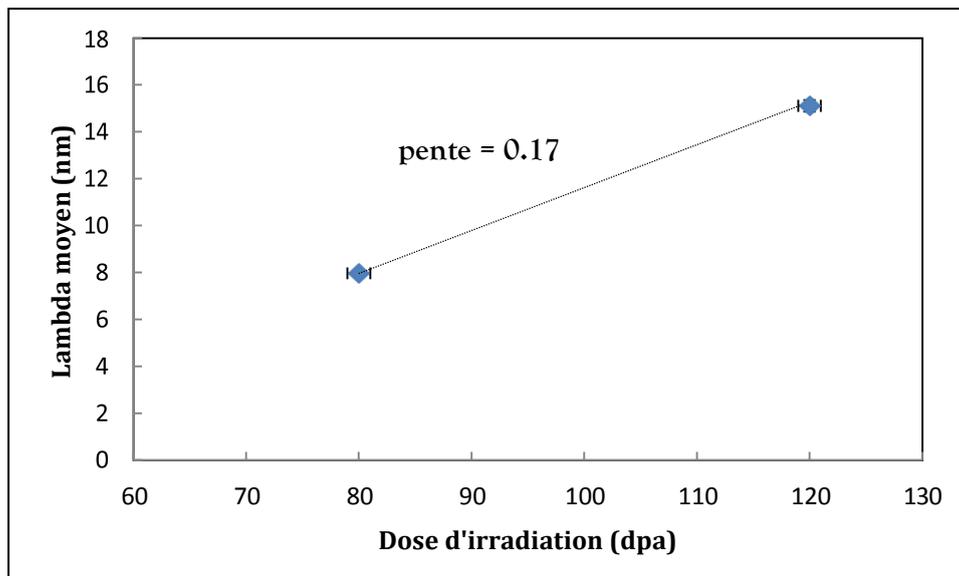


Figure 85 : Evolution de la longueur d'onde  $\lambda$  en fonction de la dose d'irradiation.

Malheureusement aucune analyse des teneurs en Cr des phases n'a pu être effectuée par SAT sur ces échantillons irradiés, de fait aucune conclusion définitive ne peut être donnée sur le régime de démixtion.

L'explication de la formation de ces structures interconnectées n'est pas simple. Si nous imaginons qu'elles sont bien dues à une décomposition spinodale, nous pouvons évoquer le fait que les joints de grains ou de façon générale les éléments de la microstructure servant de puits vont s'appauvrir en Cr sous irradiation, ce qui va créer à proximité un enrichissement de la matrice. Cet enrichissement placera localement le matériau à l'intérieur de la zone spinodale. Un autre phénomène pouvant expliquer cette décomposition spinodale à cette relativement faible teneur en Cr globale est la présence de boucles de dislocations induisant des champs de déformation. En effet, Li et al [21] ont montré que les dislocations étaient capables d'induire en raison de leur champ de déformation une décomposition spinodale.

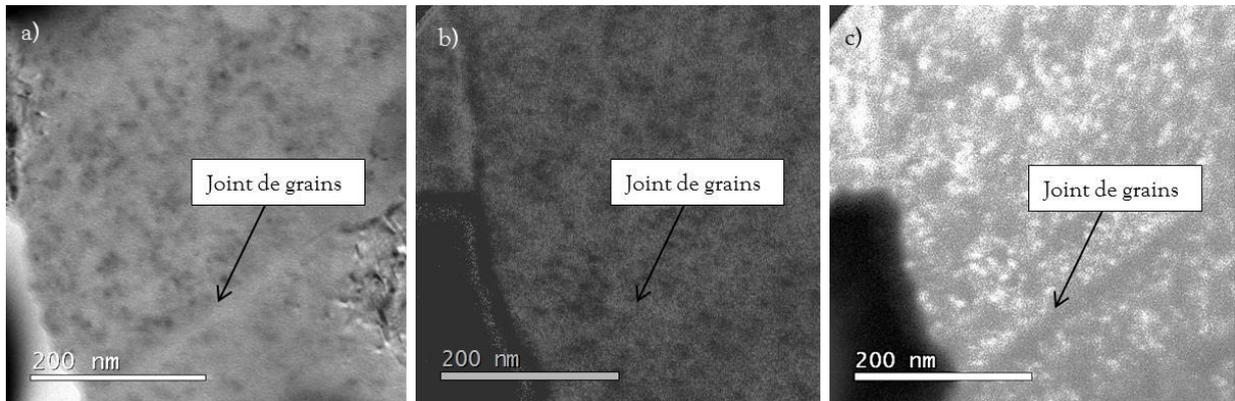
En ce qui concerne la nuance ODS à 18% de Cr, la phase  $\alpha'$  n'apparaît qu'après une irradiation à 400°C pour une dose de 80 dpa. Dans cet alliage, cette dernière semble se former de façon plus difficile ce qui est contre intuitif, étant donné une teneur en Cr et donc une force motrice plus grande pour la démixtion. De plus aucune structure interconnectée n'a été observée.

Il a été montré dans [6] que la diffusion par mécanisme interstitiel diminue avec l'augmentation de la teneur en Cr. On peut de fait penser que la mobilité sous irradiation du Cr est moindre pour l'alliage Fe-18Cr-ODS en comparaison avec l'alliage Fe-14Cr-ODS. Ce phénomène pourrait expliquer ce retard observé sur la formation des phases  $\alpha'$  qui de fait seront plus sensibles à la dissolution balistique dans le cadre d'une plus faible mobilité du Cr. Dans cet alliage Fe-18Cr-ODS les structures interconnectées seraient immédiatement détruites par l'irradiation, expliquant le retard à la formation des phases  $\alpha'$  observés. Soulignons cependant que nous ne sommes pas en mesure en l'état d'apporter des éléments supplémentaires pour étayer ce scénario.

### III. IRRADIATIONS AUX NEUTRONS

Les examens EFTEM d'un matériau ODS à 14% de Cr (MA957) irradié aux neutrons à 50 dpa à 412°C sont présentés sur la figure 86. La figure 86a est un champ clair de la zone analysée. Les cartographies au seuil du Fe (figure 86b) et du Cr (figure 86c) montrent la présence de précipités  $\alpha'$  de taille de l'ordre de 4 nm. Contrairement aux irradiations aux ions, nous n'observons pas de structure interconnectée. Cette structure ressemble à celle obtenue après vieillissement thermique. Elle est donc typique du mode transitoire entre la germination- croissance et la décomposition spinodale. Des analyses par SAT de la teneur en Cr de ces particules permettraient de trancher sur le mode de formation. Nous avons vu que l'irradiation aux ions est capable d'accélérer la formation de la phase  $\alpha'$ , cette conclusion est plus difficile à tenir dans le cadre de l'irradiation aux neutrons, puisque pour des durées de maintien en température équivalente (de l'ordre de 1,6 an, soit 13000 h) la phase  $\alpha'$  serait apparue également (de façon purement thermique) et posséderait une taille identique. Il n'est de fait pas simple de connaître la part de formation thermique et la part de formation accélérée sous irradiation de cette phase.

En ce qui concerne les joints de grains, une déplétion systématique en Cr a été observée (figure 86c). On retrouve donc un résultat similaire à celui observé après irradiations aux ions.



**Figure 86 : Analyse chimique d'un matériau ODS à 14% de Cr (MA957) irradié aux neutrons à 50 dpa à 412°C : (a) micrographie MET, cartographies du Fe (b) et du Cr (c) réalisées en EFTEM.**

Les irradiations aux ions permettent donc de reproduire, au moins qualitativement, les évolutions observées aux neutrons. Compte-tenu de la différence de taux de dommage, il est très probable que les irradiations aux ions exagèrent les phénomènes observés aux neutrons pour une même température.

#### IV. CONCLUSION DU CHAPITRE

Nous venons donc de voir, grâce à des études EFTEM sur des matériaux ODS à 14 et 18% de Cr irradiés aux ions, que les joints de grains de ces alliages s'appauvrissent en Cr par un mécanisme dit de Kirkendall inverse à cause de la diffusion des lacunes vers les joints. Ces résultats suggèrent que le flux de lacunes vers le joint induit un appauvrissement en chrome au voisinage des joints de grains, alors que la diffusion induite des atomes de Cr dans le sens inverse conduit à la formation de la phase  $\alpha'$  dans la matrice à 400°C.

Nous avons également mis en évidence un effet de teneur en Cr et de dose d'irradiation sur l'apparition de cette phase. Il en ressort que la phase  $\alpha'$  apparaît plus tôt dans la nuance ODS à 14% de Cr que dans celle à 18% de Cr après une irradiation à 400°C et à une dose de 40 dpa. De plus, il a été montré que la phase  $\alpha'$  se décompose dans la nuance Fe-14Cr-ODS sous forme de structure interconnectée rappelant un mode de décomposition spinodale. En revanche, le mécanisme de démixtion n'est pas clair pour l'alliage Fe-18Cr ODS puisque ce dernier présente un retard de formation des phases  $\alpha'$ , ces dernières n'arrivent qu'à une dose de 80 dpa. En revanche, la nature accélérée par l'irradiation de la formation de la phase  $\alpha'$  a été clairement prouvée.

En ce qui concerne l'irradiation neutronique, les caractérisations EFTEM de la nuance ODS à 14% de Cr (MA957) irradiée aux neutrons à 50 dpa à 412°C ont montré une déplétion en Cr aux joints de grains et la présence de phase  $\alpha'$ . Néanmoins, le mode de décomposition de cette phase semble être identique à celui du vieillissement thermique pour des durées équivalentes de 10000 h (c'est-à-dire le mode transitoire) mais cela reste à confirmer. En revanche, conformément aux irradiations aux ions, les joints de grains présentent un appauvrissement systématique en Cr. Le fort flux de lacunes compense donc largement l'arrivée des atomes de Cr par voie interstitielle ou par ségrégation d'équilibre. Les données obtenues par irradiations aux ions couplés à celles obtenues après vieillissement thermique permettent donc de mieux comprendre les évolutions observées aux neutrons.

## Références

- [1] J. Marro, A. B. Bortz, M. H. Kalos, and J. L. Lebowitz, Time evolution of a quenched binary alloy. ii. Computer simulation of a three-dimensional model system. *Phys. Rev. B*(1975), 12 2000-2011,.
- [2] H. E. Cook, Brownian motion in spinodal decomposition, *Acta Metallurgica* (1970), 18-3,297.
- [3] M. Yu. Lavrentiev, D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev, Chromium-vacancy clusters in dilute bcc Fe-Cr alloys: An ab initio study, *J. Nucl. Mater.* 499 (2018), 613-621.
- [4] S. Choudhury, L. Barnard, J. D. Tucker, T. R. Allen, B. Wirth, M. Asta, D. Morgan, *Ab-initio* based modeling of diffusion in dilute bcc Fe-Ni and Fe-Cr alloys and implications for radiation induced segregation, *J. Nucl. Mater.* 411(2011), pp.1-14,
- [5] P. Olsson, Ab initio study of interstitial migration in Fe-Cr alloys, *J. Nucl. Mater.* 386-388(2009), pp.86-89.
- [6] O. Senninger, Ségrégation et précipitation dans les alliages fer-chrome hors et sous irradiation, thèse de doctorat, École doctorale Ingénierie - matériaux mécanique énergétique environnement procédés production (Grenoble), 2013.
- [7] G. S. Was, J. P. Wharry, B. Frisbie, B. D. Wirth, D. Morgan, J. D. Tucker, T. R. Allen, Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic-martensitic alloys, *J. Nucl. Mater.* 411 (2011) 41-50.
- [8] J. P. Wharry, G. S. Was, The mechanism of radiation-induced segregation in ferritic-martensitic alloys, *Acta Mater.* 65 (2014) 42-55.
- [9] J. P. Wharry, Z. Jiao, G. S. Was, Application of the inverse Kirkendall model of radiation-induced segregation to ferritic-martensitic alloys, *J. Nucl. Mater.*, 425 (2012), pp. 117-124.
- [10] J. B. Piochaud, M. Nastar, F. Soisson, L. Thuinet, A. Legris, Atomic-based phase-field method for the modeling of radiation induced segregation in Fe-Cr, *J. Computational Materials Science* 122(2016), pp249-262.

- [11] L. Thuinet, M. Nastar, E. Martinez, G. F. Bouabd Moladje, A. Legris, F. Soisson, Multiscale modeling of Radiation Induced Segregation in iron based alloys, *J. Computational Materials Science* 149(2018), pp324-335.
- [12] E. Aydogan, E. Martinez, K. March, O. El-Atwani, D. L. Krumwiede, P. Hosemann, T. Saleh & S.A. Maloy,  $\alpha'$  formation kinetics and radiation induced segregation in neutron irradiated 14YWT nanostructured ferritic alloys, *Scientific reports*, vol. 9, 2019.
- [13] R. Hu, G. D. W. Smith, E. A. Marquis, Effect of grain boundary orientation on radiation-induced segregation in Fe-15.2% Cr alloy, *Acta Mater.* 61 (2013) 3490-3498.
- [14] O. Tissot, Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages Fe-Cr, thèse de doctorat, Université de Rouen, 2016.
- [15] Z. Yan, Y. Li, X. Zhou, Y. Zhang, R. Hu, Evolution of nanoscale Cr-rich phase in a Fe- 35 at.% Cr alloy during isothermal aging, *J. alloys and Compounds*, vol 725, 1035-1043(2017).
- [16] J. Zhou, J. Odqvist, A. Ruban, M. Thuvander, W. Xiong, J. Agren, G. B. Olson and P. Hedstro, Effect of solution treatment on spinodal decomposition during aging of an Fe-46.5 at.% Cr alloy, *J Mater Sci* (2017) 52:326–335.
- [17] K. Binder, D. Stauffer, *Phys. Rev. Lett.*, 33, 1006 (1974).
- [18] R. Grune, P. Haasen, *J. de Phys.*, C2, 47, 259 (1986).
- [19] J. S. Langer, M. Bar-on, H. D. Miller, *Phys. Rev. A*, 11, 1417 (1975).
- [20] A. Milehev, D. W. Heermann and K. Binder, *Acta Metall.*, 36, 377(1988).
- [21] Y. Li, S. X. Li, T. Zhang, Effect of dislocations on spinodal decomposition in Fe-Cr alloys, *J. Nucl. Mater.* 395 (2009) 120-130.

## **CHAPITRE 6 : COMPORTEMENT MECANIQUE**

*Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement mécanique des aciers ODS après vieillissement thermique. L'objectif de cette étude est d'obtenir des informations sur l'influence de l'apparition de la phase  $\alpha'$  dans les joints de grains et la matrice sur les propriétés mécaniques de nos alliages ODS et non ODS.*

Après avoir étudié l'apparition de la phase  $\alpha'$  après vieillissement thermique et sous irradiation, nous souhaitons maintenant évaluer l'influence de la démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$ , après vieillissement thermique, sur les propriétés mécaniques des aciers ODS. Nous avons choisi de ne pas présenter tous les essais réalisés, l'ensemble des résultats des caractérisations mécaniques réalisées sur les nuances de notre étude (tableau 1 du chapitre 2 pour les nuances sur lesquelles le travail s'est focalisé, ainsi que quelques autres nuances ODS à 14% et 18% Cr), est présenté en annexe. Les résultats portent notamment sur les mesures de dureté réalisées, suivies des essais de traction effectués. Grâce à ces résultats nous avons pu étudier l'influence de la température, de la durée du vieillissement thermique, ainsi que de la présence des nano-oxydes sur l'évolution du comportement mécanique.

## I. MICRO-DURETE DES NUANCES VIEILLIES

Des mesures de dureté Vickers ont été effectuées sur les nuances Fe-9Cr-ODS, Fe-14Cr, Fe-14Cr-ODS, Fe-18Cr, Fe-18Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS (nuance filé) à tous les stades de vieillissement thermique à 400°C, 450°C et 500°C. Huit points de mesure ont été réalisés sur chaque état (durée de traitement thermique et température de traitement) des différents matériaux en utilisant une charge de 1 kg, avec un pas de 200  $\mu\text{m}$  entre les empreintes. La valeur moyenne et l'écart-type obtenu ont été déterminés pour chaque état de matériau. Les mesures pour les différents matériaux pour chacune des températures ont été réalisées sans changer d'échantillons jusqu'à 1000 h de vieillissement, les mesures pour des vieillissements plus long ayant par contre été réalisés sur d'autres échantillons. Nous allons, par la suite, suivre l'évolution de la dureté en fonction de la durée et de la température du vieillissement thermique.

### 1. Effet de la durée du vieillissement thermique

Les figures 87, 88 et 89 montrent l'évolution en fonction de la durée de vieillissement thermique de la dureté des matériaux ODS Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS filé, et des matériaux non renforcés Fe-14Cr et Fe-18Cr, pour des vieillissements respectivement à 400°C à 450°C et à 500°C.

#### *Vieillissement à 400°C*

D'après les résultats des mesures réalisées à 400°C (figure 87), une légère augmentation de la dureté des aciers ODS Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS (filé) semble apparaître entre 200 et

500 heures de vieillissement, 500 h de vieillissement correspondant alors au maximum de dureté (incrément de dureté de  $\sim 20$  Hv<sub>1</sub>). Au contraire, dans le cas des aciers non renforcés (Fe-14Cr et Fe-18Cr), de telles évolutions n'ont pas été mises en évidence, la dureté semble rester relativement stable à tous les stades du vieillissement thermique. L'augmentation de la dureté après un vieillissement de 200 h à 400°C (pour les nuances renforcées) est à mettre en regard des évolutions de PTE et des résultats de DSC précédemment montrés (Chapitre 3). Il apparaît alors que cette augmentation serait donc due à l'apparition de la phase durcissante  $\alpha'$  (démixtion des phases  $\alpha-\alpha'$ ). De plus, comme attendu du fait de la présence des nano-oxydes, nous retrouvons des valeurs de dureté plus élevées pour les nuances renforcées que pour les nuances non renforcées.

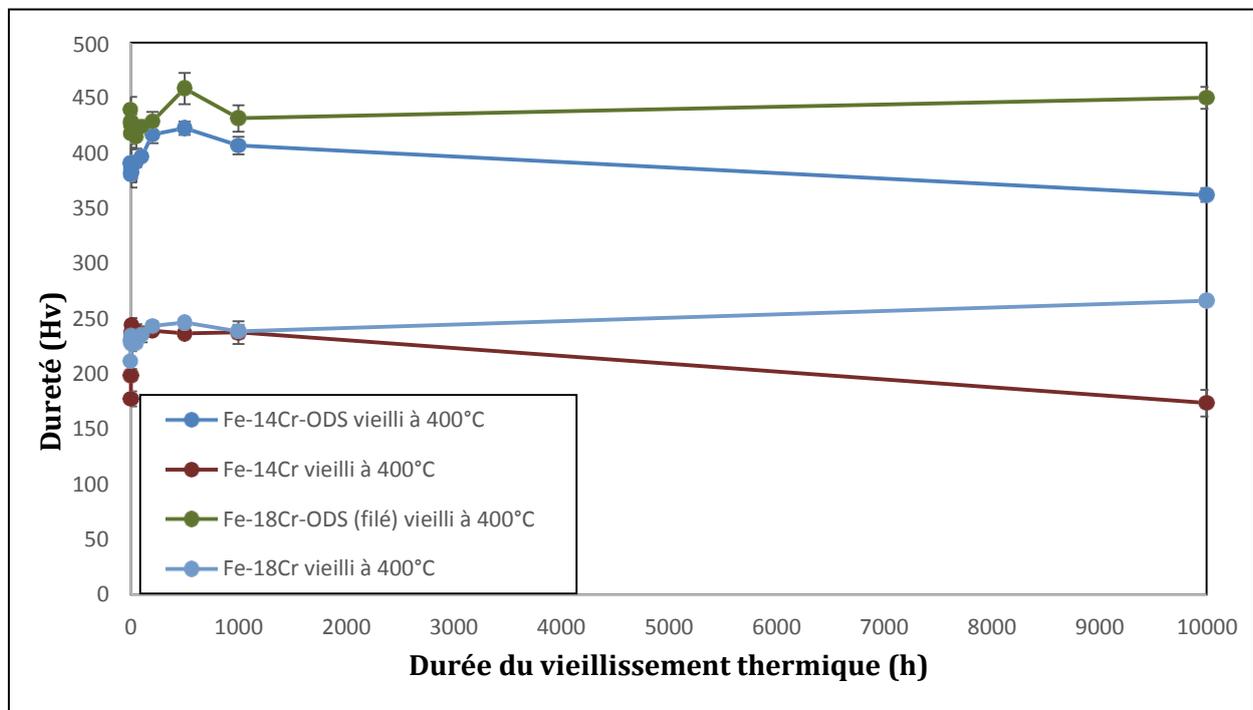


Figure 87 : Evolution de la dureté en fonction de la durée du vieillissement thermique pour les matériaux Fe-14Cr-ODS, Fe-18Cr-ODS (filé), Fe-14Cr et Fe-18Cr vieillis à 400°C.

### *Vieillissement à 450°C*

La figure 88 présente les résultats de dureté obtenus après vieillissement thermique à 450°C. Ils montrent une évolution importante de la dureté pour les quatre matériaux. Pour les nuances renforcées, la dureté passe par un maximum après un vieillissement pendant

5000 heures, puis elle diminue à 10000 heures. Comme à 400°C, le durcissement serait à relier à la formation de la phase  $\alpha'$ . Il apparaît donc que les effets de durcissement de cette phase  $\alpha'$  sont plus marqués pour une durée de 5000 heures que pour une durée de 10000 heures. De plus, ce résultat est cohérent avec ceux de Rouffié [1] qui observe un durcissement plus important à 5000 h qu'à 10000 h de vieillissement à 400°C. Si l'on fait un parallèle avec l'évolution de la phase  $\alpha'$ , cette diminution de dureté pourrait être reliée à la diminution de la densité de particules de phase  $\alpha'$  entre 5000 h et 10000 h soulignée au chapitre 3. Quant aux nuances non renforcées, une faible augmentation de la dureté a été constatée à 10000 heures.

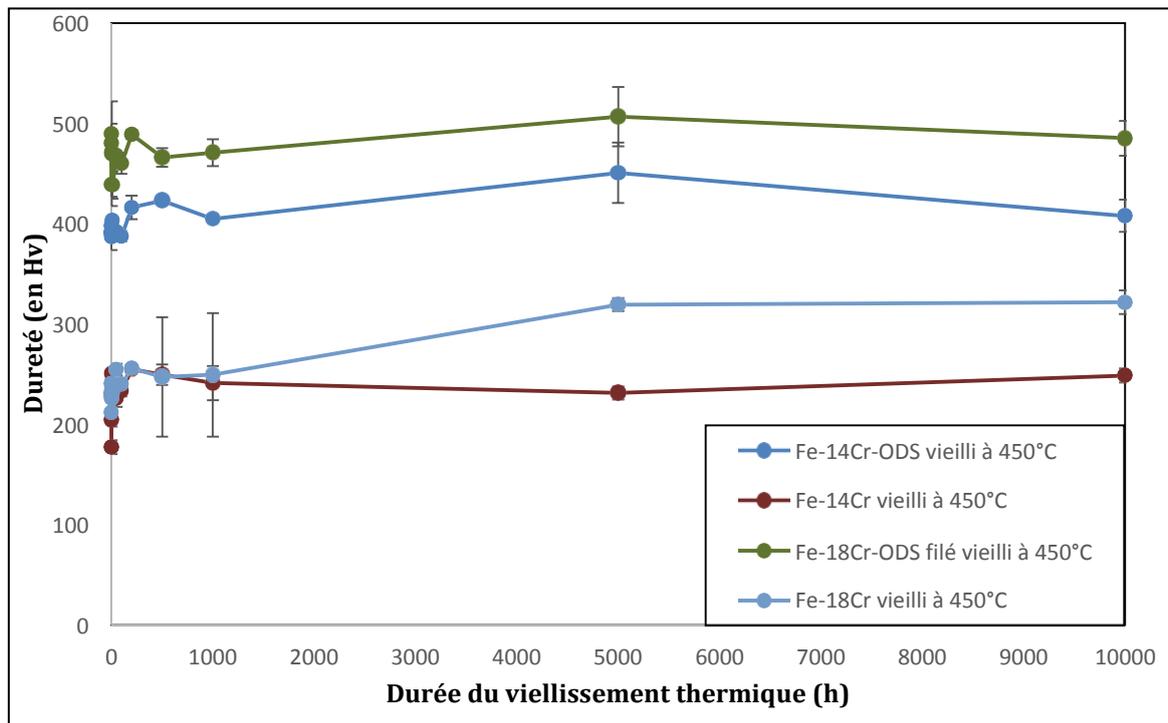


Figure 88 : Evolution de la dureté en fonction de la durée du vieillissement thermique pour les matériaux Fe-14Cr-ODS, Fe-18Cr-ODS (filé), Fe-14Cr et Fe-18Cr vieillis à 450°C.

### *Vieillissement à 500°C*

En ce qui concerne le vieillissement thermique à 500°C (figure 89a et b), la dureté présente un maximum à 500 heures pour les nuances à 18% de Cr, puis évolue peu pour les durées de 1000, 5000 et 10000 heures (figure 89a). Il apparaîtrait donc que les effets durcissant de la phase  $\alpha'$  à 500°C seraient potentiellement plus marqués à 500 heures que 1000, 5000 et

10000 heures. De plus, nous constatons que les deux nuances Fe-18Cr-ODS (l'une élaborée par CIC et l'autre par filage à chaud) présentent des évolutions de dureté similaires.

En revanche, pour les matériaux à 14% de Cr (figure 89b), aucune évolution de dureté n'a été observée à cette température. Ce résultat est en bon accord avec les faibles évolutions de PTE pour les nuances à 14% de Cr présentées au chapitre 3, et il est également cohérent avec les observations MET (chapitre 3) qui confirment que la phase  $\alpha'$  n'a pas été formée dans la nuance renforcée Fe-14Cr-ODS vieillie à 500°C pendant 5000 h.

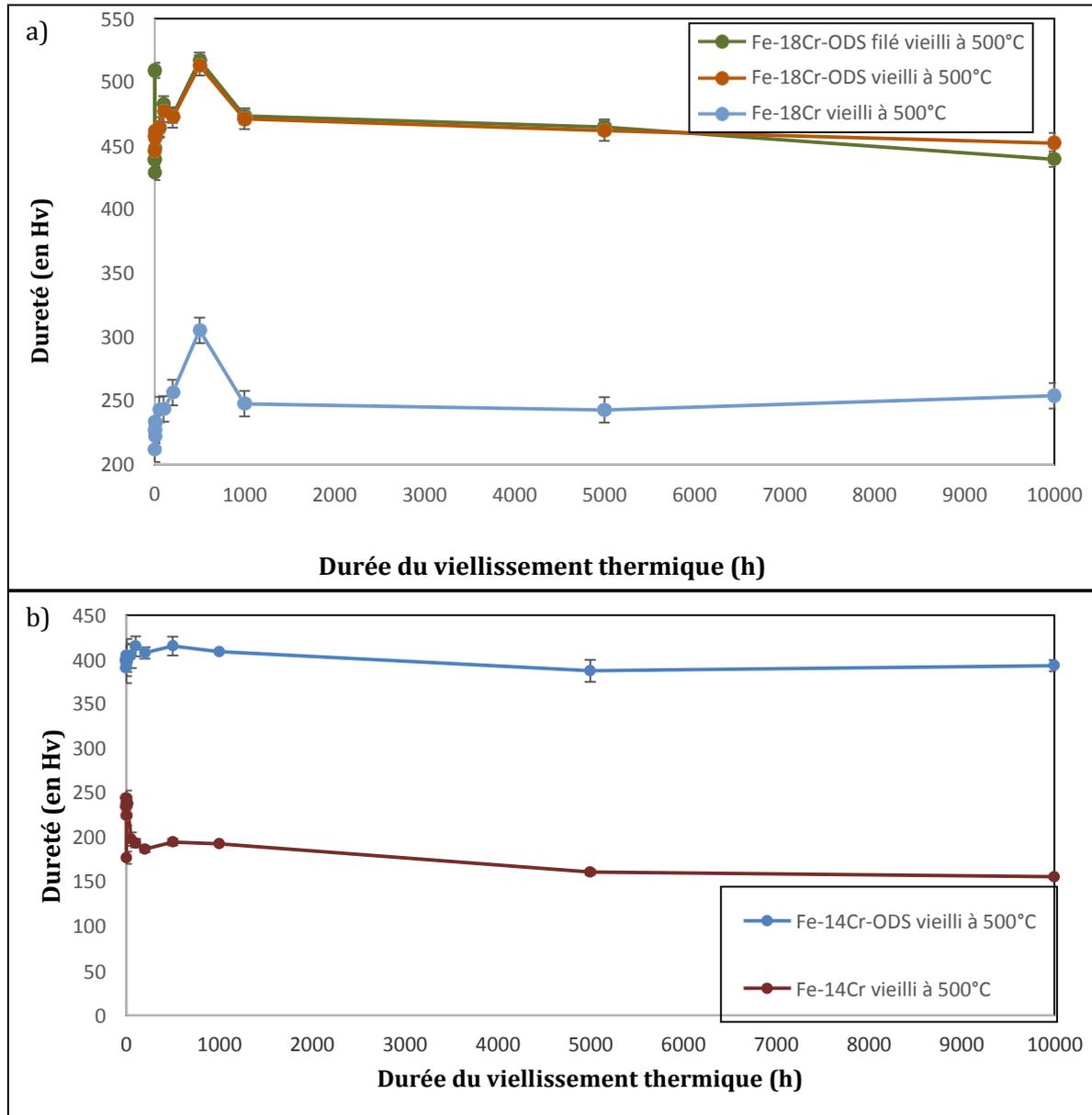


Figure 89 : Evolution de la dureté en fonction de la durée du vieillissement thermique pour les matériaux à 18% de Cr ODS et non ODS (a), et pour les nuances à 14% de Cr ODS et non ODS (b) vieillies à 500°C.

## 2. Effet de la température du vieillissement thermique

La figure 90 présente l'incrément de dureté (la différence entre la valeur initiale et la valeur après vieillissement thermique =  $\Delta H$ ) pour chaque nuance pour les trois températures de vieillissement thermique (400°C, 450°C et 500°C) pendant 10000 heures.

Les résultats de ces mesures montrent une augmentation de la dureté après vieillissement à 450°C pendant 10000 heures pour toutes les nuances (figure 90), et même assez importante pour certaines (de  $\sim 20 \text{ Hv}_1$  à  $\sim 100 \text{ Hv}_1$ ). De même, pour les nuances à 18% de chrome, la dureté a également augmenté après vieillissement à 400°C et à 500°C pendant 10000 heures (pour la nuance renforcée, cette augmentation reste toutefois inférieure à l'écart-type), mais de manière moins significative qu'à 450°C. En revanche, aucun durcissement significatif n'est constaté à 400°C et 500°C pour les nuances à 14% de Cr. L'augmentation de la dureté après un vieillissement à 450°C (ainsi qu'à 400°C et 500°C sur les nuances à 18% de Cr) est en accord avec l'apparition de la phase durcissante  $\alpha'$  (démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$ ) mise en évidence au chapitre 3. Dans ce cas, il apparaîtrait alors que les effets de durcissement de cette phase sont sensiblement plus marqués pour les nuances à 18% de chrome que pour celles à 14% de chrome. Il apparaît en outre, que le durcissement après vieillissement tend aussi à être légèrement plus important pour les nuances non renforcées que pour les nuances renforcées. Le vieillissement thermique à 400°C et à 500°C (figure 90) semble avoir eu pour effet de diminuer la dureté des nuances à 14% de chrome. Pour la nuance Fe-14Cr (nuance non renforcée), cela pourrait être dû à un phénomène de restauration des dislocations. Pour la nuance renforcée, cette diminution pourrait être liée à un phénomène de diffusion d'éléments d'alliage ou à l'apparition d'un second mécanisme de précipitation qui entraîne un effet adoucissant. Cela reste à confirmer et à bien caractériser. Les diminutions sont toutefois restreintes et il n'est pas exclu, en particulier pour les nuances renforcées qu'elles résultent juste de l'incertitude de mesure.

La figure 91 présente également l'évolution de la dureté en fonction de la température du vieillissement thermique à 400, 450 et 500°C pendant 1000 heures. Elle montre que la dureté est plus importante à 450°C qu'à 400 et 500°C pour les quatre matériaux. Cela met clairement en évidence que le durcissement de cette phase est plus marqué à 450°C qu'à 400 et 500°C. De plus, ces résultats sont cohérents avec les analyses et les caractérisations présentées dans le

chapitre 3 qui montrent que la densité et la fraction volumique des  $\alpha'$  sont plus importantes à cette température (450°C) et que cette dernière est la température la plus favorable pour la démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$ . De plus, il a été montré que la taille des  $\alpha'$  a augmenté après un vieillissement à 500°C, comparativement à 450°C. Il apparait donc ici que l'augmentation de taille, contrebalancée par la diminution de densité, entraîne un durcissement plus faible de la phase  $\alpha'$ .

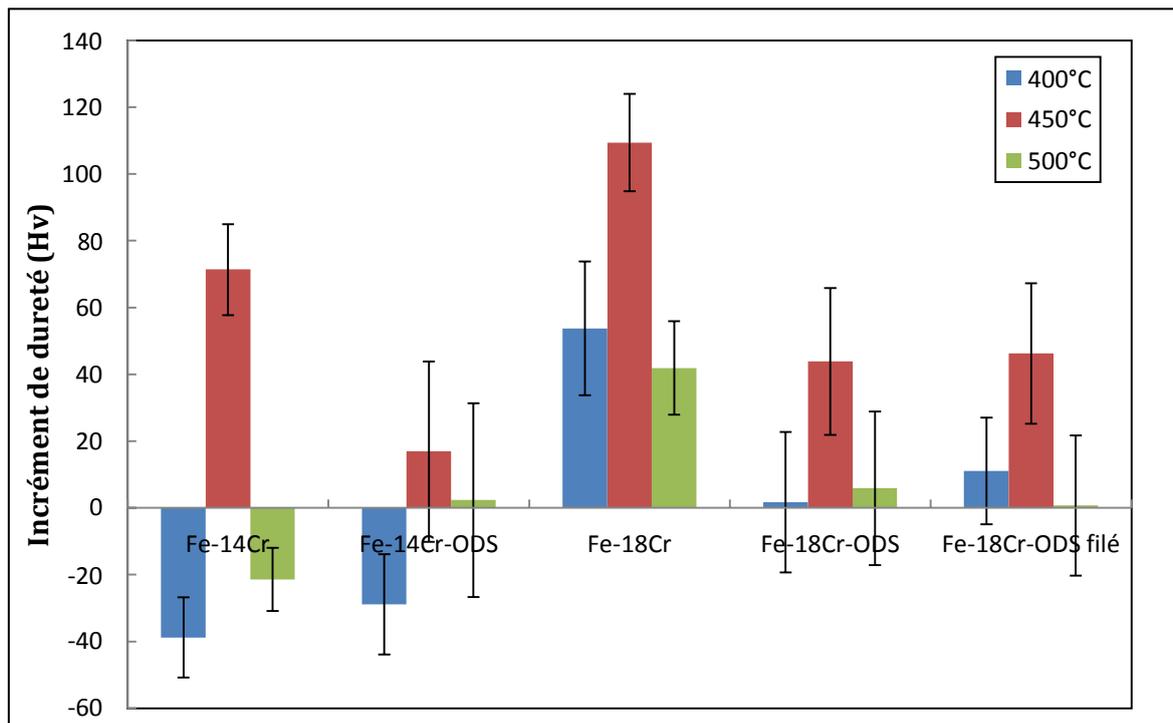


Figure 90 : Evolution de l'incrément de dureté (Delta H) de nuances 14%Cr et 18%Cr renforcées ou non, vieilles à 400°C, 450°C et 500°C pendant 10000 heures.

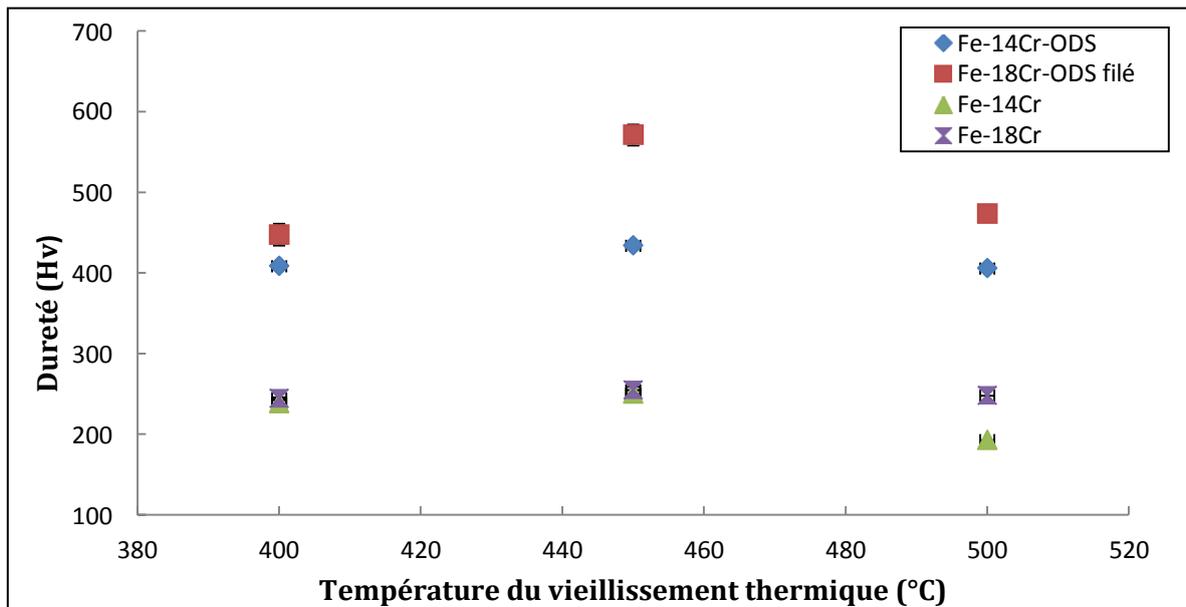


Figure 91 : Evolution de la micro-dureté des nuances vieillies (Fe-14Cr-ODS, Fe-18Cr-ODS filé, Fe-14Cr et Fe-18Cr) à 400°C, 450°C et 500°C pendant 1000 heures.

En ce qui concerne la nuance ODS renforcée à 9% de Cr (Fe-9Cr-ODS), la figure 92 présente l'évolution de sa micro-dureté, en fonction de la durée du vieillissement thermique pour les trois températures 400°C, 450°C et 500°C. Il semble que la dureté de ce matériau reste stable et ne montre aucune évolution au cours du vieillissement thermique pour les trois températures. Ce résultat est également cohérent avec les résultats de PTE et DSC (chapitre 3) qui ont montré que la phase  $\alpha'$  n'a pas été formée dans cette nuance à 9% de Cr.

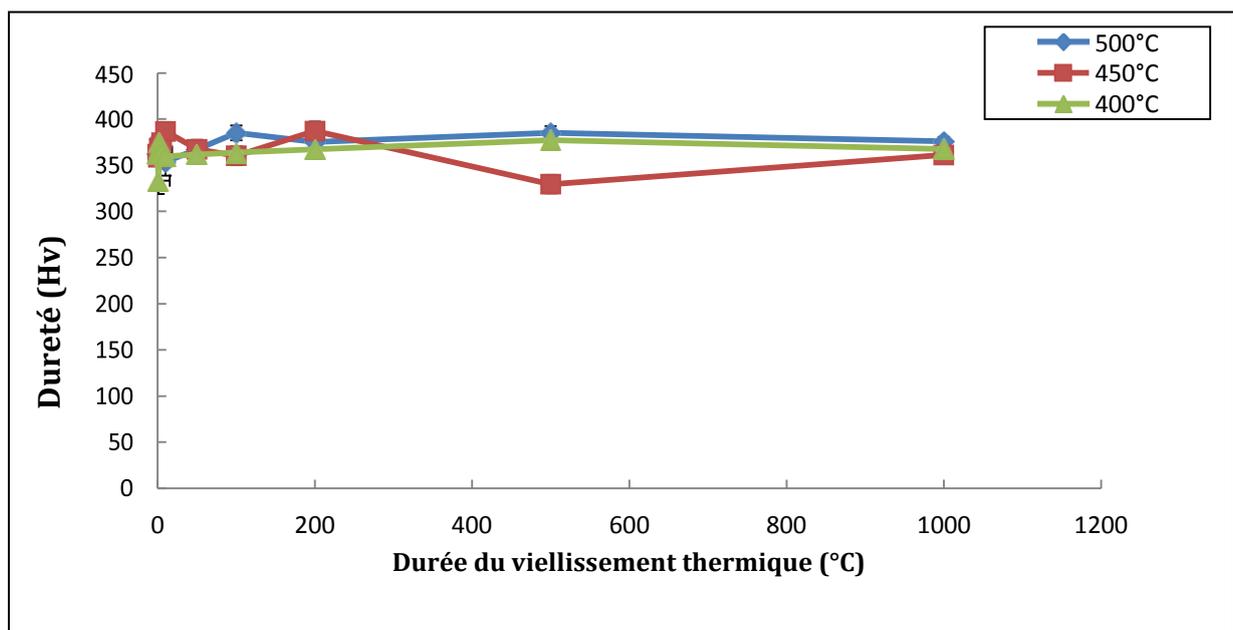


Figure 92 : Evolution de la micro-dureté de la nuance Fe-9Cr-ODS vieillie à 400°C, 450°C et 500°C en fonction de la durée du vieillissement thermique.

### 3. Effet de la présence des nano-renforts

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, les nano-renforts d'oxyde servent de site de germination hétérogène pour la phase  $\alpha'$  et influencent donc son apparition. L'influence des nano-renforts sur le durcissement dû aux phases  $\alpha'$  a été étudiée à partir des incréments de dureté obtenus pour les nuances renforcées et non renforcées à 18% de Cr vieilles à 450°C et 500°C, présentés sur la figure 93.

A l'état vieilli à 450°C pendant 5000 heures (ou pendant 10000 h (figure 90)), lorsque l'on compare l'incrément de dureté de la nuance non renforcée avec celui des deux autres nuances renforcées, on observe que la nuance non renforcée présente un incrément plus important ( $\sim 40$  Hv<sub>1</sub>). On peut noter donc, que la présence des nano-renforts conduit à durcissement par les phases  $\alpha'$  à 450°C moins marqué. Il semble ainsi plus difficile de durcir une matrice déjà bien durcie par la présence des nano-renforts.

Toutefois, ce phénomène ne semble pas se manifester à l'état vieilli à 500°C pendant 5000 heures, la différence entre les incréments de dureté des trois matériaux étant très peu prononcée, voire inexistante (en tenant compte de la barre d'erreur). Pour cette température, il a été montré que la densité des phases  $\alpha'$  dans les nuances renforcées à 18% de Cr est moindre par rapport à 450°C. On peut imaginer que la densité des phases  $\alpha'$  dans les nuances non renforcées à 18% de Cr est aussi moindre, conduisant à des incréments de dureté moins marqués et donc des différences d'incrément potentiellement peu voire pas significatif.

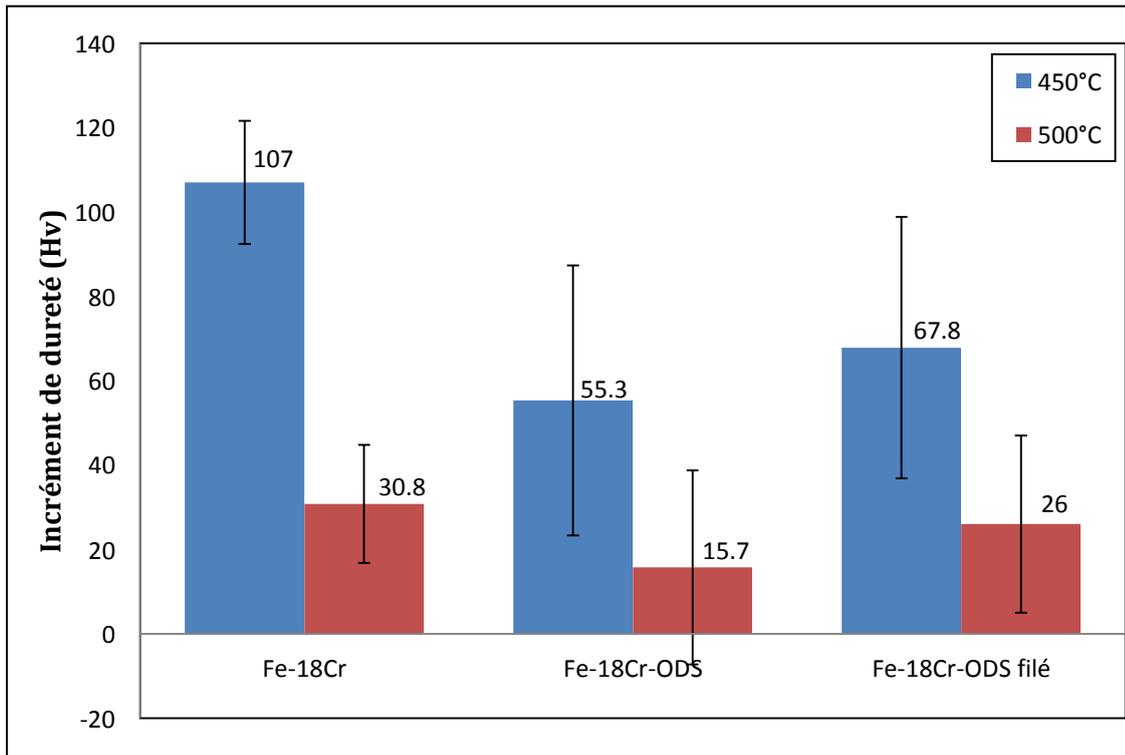


Figure 93 : Evolution de l'incrément de la dureté (Delta H) des trois nuances à 18% de Cr renforcées et non renforcées vieillies à 450°C et 500°C pendant 5000 heures.

## II. COMPORTEMENT EN TRACTION DES NUANCES D'ETUDE

Comme décrit dans le chapitre 2, les essais de traction ont été réalisés sur une plage de température allant de l'ambiante (20°C) à 600°C avec une vitesse de sollicitation de  $7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , sur les matériaux à l'état de référence et à l'état vieilli. Comme nous venons de voir que la phase  $\alpha'$  induit un durcissement, l'objectif de ces essais est donc d'évaluer l'influence de la présence de la phase  $\alpha'$  sur les propriétés mécaniques des matériaux ODS étudiés. Dans un second temps, l'évolution des valeurs caractéristiques telles que celle de la limite d'élasticité, de la résistance maximale à la traction et de l'allongement total en fonction de la durée et de la température du vieillissement thermique sont caractérisées.

La figure 94 illustre respectivement l'évolution du comportement en traction de l'état de référence et de l'état vieilli, pour quatre températures d'essai, des matériaux ODS Fe-9Cr-ODS (L26), Fe-14Cr-ODS (K05), et Fe-18Cr-ODS (N54).

La comparaison des courbes de traction sur la nuance ODS à 9% de Cr à l'état de référence (figure 94a) avec celles obtenues pour l'état vieilli à 400°C pendant 10000 h (figure 94b), révèle que le comportement en traction est similaire pour toutes les températures d'essai. Cette similitude du comportement est attendue pour ce matériau qui ne montre pas d'évolution de dureté après vieillissement thermique (figure 92), et pour lequel nous n'avons pas observé de précipités  $\alpha'$ .

En revanche, on observe un effet très marqué du vieillissement thermique sur le comportement en traction de la nuance à 14% de Cr (figures 94 c et d) et de la nuance à 18% de Cr (figures 94 e et f). Lorsque l'on compare les courbes de traction de l'état de référence avec celles de l'état vieilli à 450°C pendant 5000 h, on note tout d'abord qu'à température ambiante les matériaux Fe-14Cr et Fe-18Cr vieillis deviennent très fragiles : les deux nuances ne présentent aucun allongement plastique, la rupture intervenant avant d'avoir quitté le régime élastique macroscopique. Pour des températures d'essai de 400°C ou 500°C, le vieillissement a pour effet d'augmenter les valeurs de la limite d'élasticité et de la résistance maximale, alors que la valeur de l'allongement total diminue. La présence des nano-phases  $\alpha'$  formées suite à ce vieillissement (chapitre 3) induit donc une fragilisation significative des matériaux. Le durcissement par les nano-phases  $\alpha'$  (augmentation de la valeur de limite d'élasticité et de résistance maximum) est plus important pour l'essai à 400°C que pour celui à 500°C. Pour les essais à 600°C, l'influence du vieillissement thermique sur l'allure de la courbe est presque imperceptible, ceci est cohérent

avec le fait que les phases  $\alpha'$  sont dissoutes au-delà de 550°C comme vu sur les essais de DSC (chapitre 3).

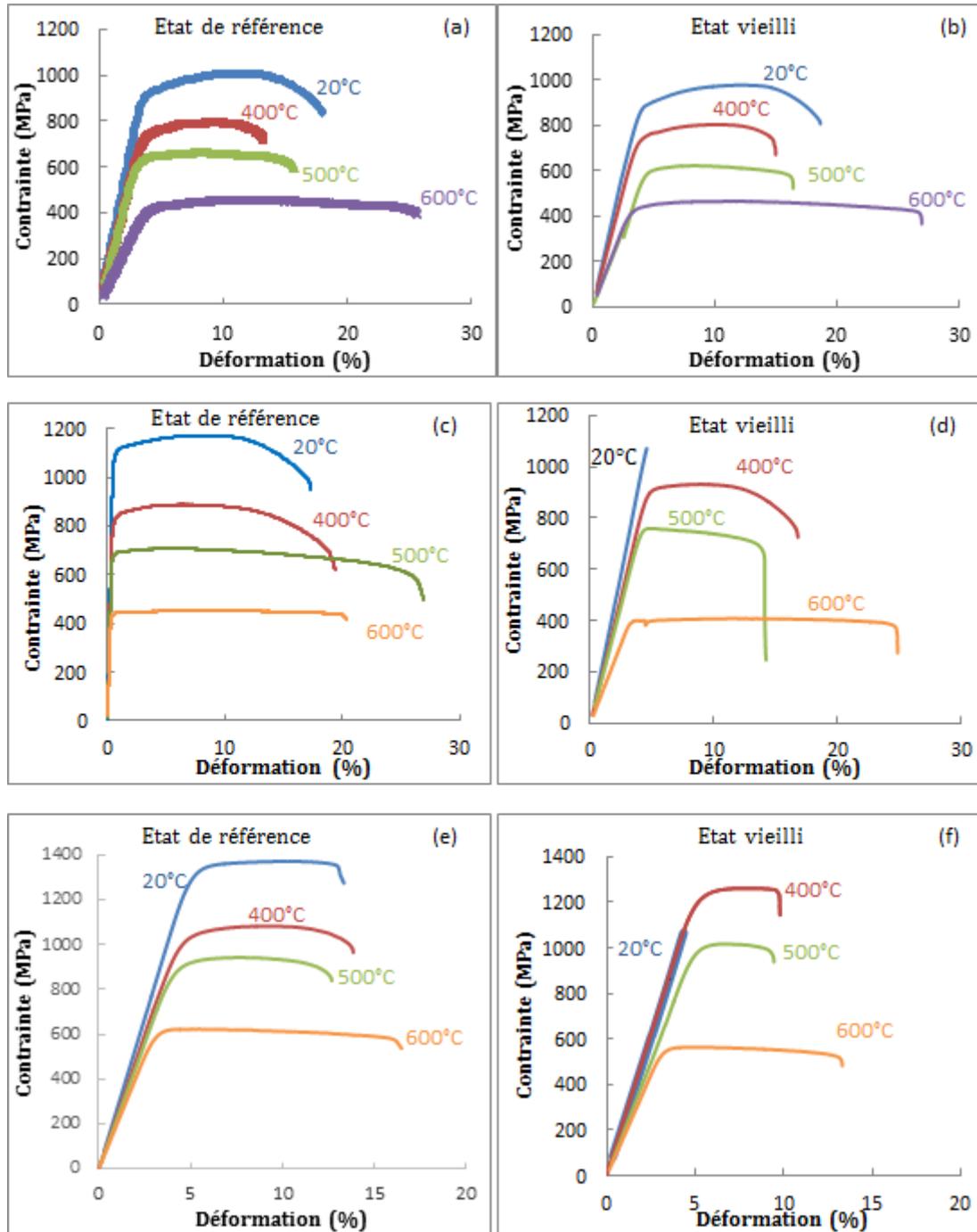


Figure 94 : Courbes de traction en données conventionnelles de l'état de référence et de l'état vieilli à 400°C pendant 10000 h de l'acier Fe-9Cr-ODS (a et b), de l'état de référence et de l'état vieilli à 450°C de l'acier Fe-14Cr-ODS (respectivement c et d) et de l'acier Fe-18Cr-ODS (respectivement e et f).

## 1. Influence de la durée du vieillissement thermique

Les valeurs de la limite d'élasticité  $R_{p0,2\%}$ , de la résistance maximale à la traction, de l'allongement uniforme et de l'allongement total de chacune des nuances à l'état de référence et à l'état vieilli ont été mesurées à différentes températures (entre 20°C et 600°C) pour une vitesse de sollicitation de  $7.10^4 \text{ s}^{-1}$ .

Les courbes reportées sur la figure 95 correspondent à l'évolution des valeurs de la limite d'élasticité avec la température de sollicitation des matériaux Fe-14Cr (figure 95a) et Fe-18Cr (figure 95b) à l'état de référence et à l'état vieilli à 450°C pendant 5000 h et pendant 10000 h. De manière générale, les valeurs de la limite d'élasticité diminuent en augmentant la température de sollicitation pour les deux matériaux. De plus, les valeurs de la limite d'élasticité obtenues en traction pour les deux nuances ont augmenté après les deux durées de vieillissement thermique sur toute la gamme de température étudiée (avec un bémol à 600°C, cf. ci-dessous). Nous observons toutefois que les valeurs sont plus importantes pour les deux nuances vieilles à 5000 h qu'à 10000 h. La même analyse peut être faite sur la nuance renforcée Fe-18Cr-ODS à l'état de référence et à l'état vieilli à 450°C pendant 5000 h et pendant 10000 h. Là aussi, les valeurs de la limite d'élasticité diminuent avec la température de sollicitation. Après vieillissement, les valeurs de limite d'élasticité ont augmenté (sauf à 600°C comme pour les nuances non renforcées, et à température ambiante à 5000 h car le matériau casse dans le domaine élastique). Entre 5000 et 10000 h de vieillissement, on semble retrouver des valeurs de limite d'élasticité supérieures après 5000 h de vieillissement, mais les valeurs obtenues sont si proches qu'elles ne permettent pas de conclure de façon définitive. L'évolution des valeurs de limite d'élasticité avec la température est en bon accord avec les travaux de thèse de Dadé [2] qui montrent des allures de courbes  $R_{p0,2\%}$  identiques avec une chute modérée jusqu'à 400°C suivie d'une chute plus brutale au-delà. Il a mis en évidence deux types de mécanismes de déformation : des mécanismes athermiques entre 20°C et 400°C, et des mécanismes thermiquement activés au-delà de 400°C. L'augmentation des valeurs de limites d'élasticité des nuances non renforcées après vieillissement est cohérente avec l'augmentation des valeurs de dureté mesurées, par contre ces nuances présentent plutôt (mais dans la barre d'incertitude définie par l'écart-type) un léger accroissement entre 5000 et 10000 h. Pour les nuances renforcées, une augmentation des valeurs de dureté est observée, alors qu'en traction cela n'a été constaté qu'à 10000 h ; à 5000 h le matériau a cassé dans le domaine élastique

macroscopique, et l'on pourrait suspecter que le matériau ayant été nettement durci a été sensibilisé à la présence de défauts qui auraient pu induire une rupture prématurée.

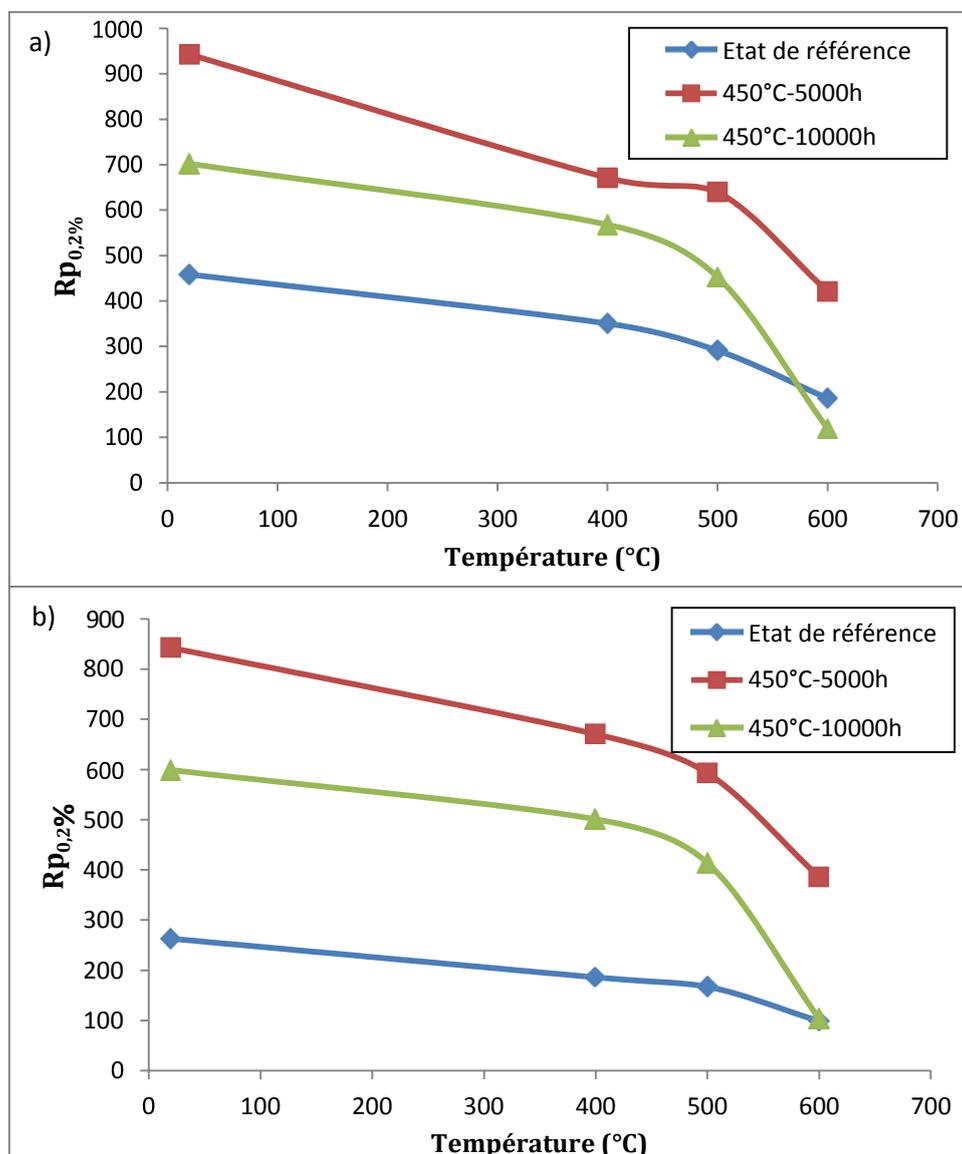


Figure 95 : Evolution de la limite d'élasticité  $R_{p0,2\%}$  avec la température pour les deux nuances Fe-14Cr (a) et Fe-18Cr (b) à l'état de référence, à l'état vieilli à 450°C pendant 5000 h et à l'état vieilli à 450°C pendant 10000 h.

A basse température de sollicitation, les nano-phases  $\alpha'$  jouent un rôle prépondérant. En effet, par rapport à l'état de référence, la valeur de la limite d'élasticité de la nuance à 14% de Cr vieilli à 450°C pendant 5000 h est plus élevée de 484 MPa (figure 95a), et celle de la nuance à 18% de Cr vieilli à 450°C pendant 5000 h a augmenté de 579 MPa (figure 95b). Cette différence d'élévation des valeurs de  $R_{p0,2\%}$  est cohérente avec une densité des phases  $\alpha'$  plus importante dans la nuance à 18% de Cr que dans l'acier à 14% de Cr (pour des tailles

moyennes de phase très proches), comme vu au chapitre 3. A haute température (à 600°C), l'effet des phases  $\alpha'$  semble s'atténuer pour les deux nuances vieillis à 450°C pendant 10000 h, ceci est dû au fait que les phases  $\alpha'$  commencent à se dissoudre à haute température (au-delà de 550°C) d'après les essais de DSC, un effet pour les vieillissements à 5000 h étant cependant encore visible.

Les conclusions de l'étude sur l'évolution de la valeur de la résistance maximale à la traction  $R_m$  pour chacune des nuances avec la température sont similaires à celles dressées pour la valeur de la limite d'élasticité  $R_{p0,2\%}$  (cf. annexe).

L'augmentation des valeurs de limite d'élasticité s'accompagne d'une perte de ductilité comme nous avons pu le constater précédemment (figure 94), la présence des phases  $\alpha'$  a une influence aussi sur l'allongement à rupture des matériaux. La figure 96 présente l'évolution de l'allongement total avec la température pour les deux nuances Fe-14Cr (figure 10a) et Fe-18Cr (figure 96b) à l'état de référence et aux états vieillis à 450°C pendant 5000 h et pendant 10000 h. Dans un premier temps, une diminution de l'allongement total (At%) est observée entre 20°C et 400°C, suivie d'une augmentation importante à 500°C et à 600°C, pour les différents états. Nous remarquons également que les valeurs de l'allongement total après vieillissement thermique sont réduites par rapport à l'état de référence. Cet effet est dû à la présence de la phase  $\alpha'$ . De plus, les valeurs de l'allongement total de l'acier Fe-14Cr vieilli à 450°C pendant 5000 h et celles obtenues après vieillissement thermique à 450°C pendant 10000 h se superposent à basse température (à 20°C et 400°C). Toutefois, à 600°C, la courbe de l'état vieilli à 10000 h se superpose avec celle de l'état de référence, ce qui n'est pas le cas de la courbe de l'état vieilli à 5000 h. Cela pourrait traduire que les phases  $\alpha'$  ne sont pas totalement dissoutes à haute température, comme il avait été suggéré précédemment. Quant à l'acier Fe-18Cr, on peut noter qu'à la température ambiante, la valeur de l'allongement total de l'état vieilli pendant 5000 h est plus faible que celle de l'état vieilli pendant 10000 h. En revanche, à 600°C, les trois courbes se superposent. Dans le cas d'un acier Fe-18Cr-ODS, on retrouve plutôt une légère augmentation des valeurs de l'allongement total entre 20 et 400°C, puis une augmentation plus importante à plus haute température. Les valeurs de l'allongement pour les états vieillis sont inférieures à celles à l'état de référence aux plus basses températures, mais se rejoignent à plus haute température (voire même dépassent pour le vieillissement à 5000 h).

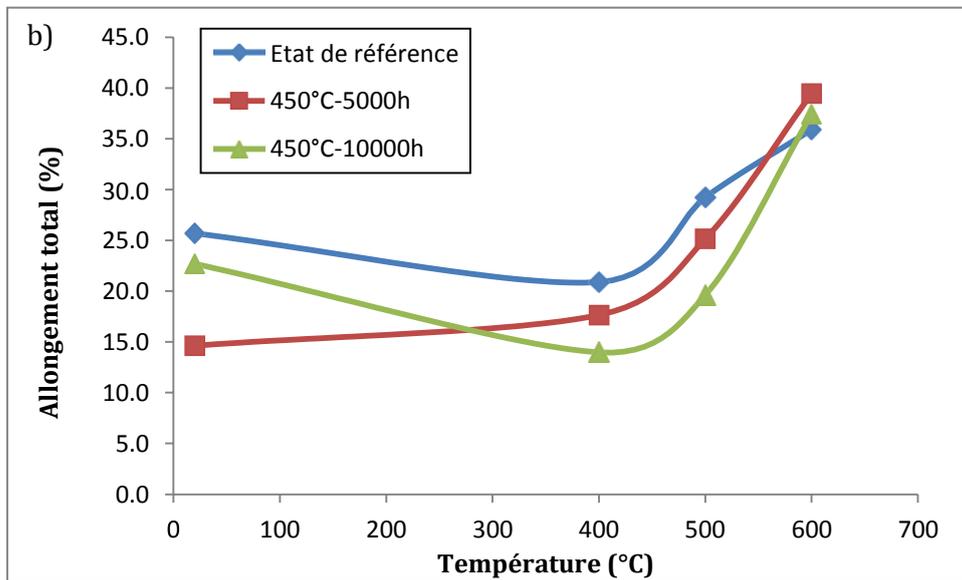
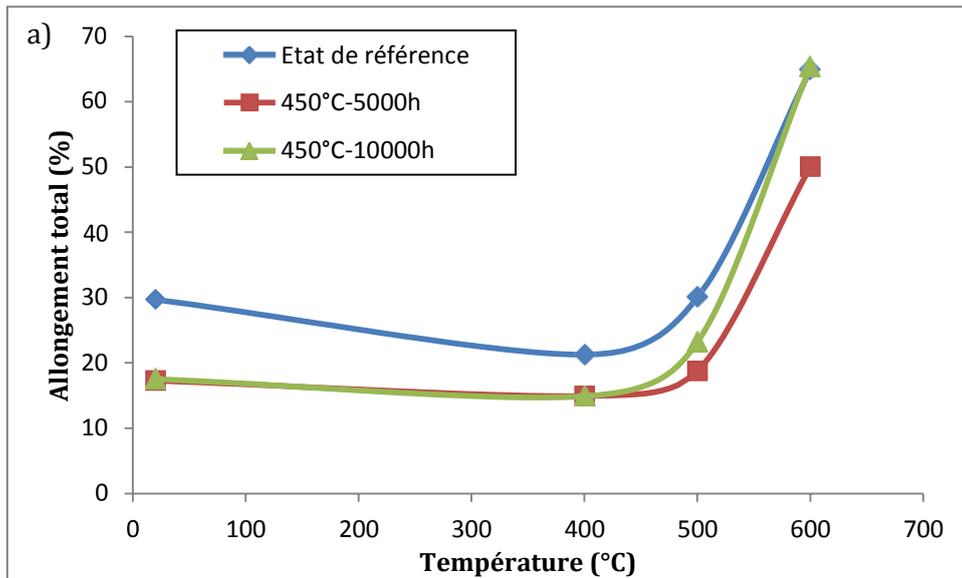


Figure 96 : Evolution de l'allongement total avec la température pour les deux nuances Fe-14Cr (a) et Fe-18Cr (b) à l'état de référence, à l'état vieilli à 450°C pendant 5000 h et à l'état vieilli à 450°C pendant 10000 h.

## 2. Influence de la température du vieillissement thermique

L'influence de la température du vieillissement thermique a été mise en évidence en comparant l'évolution des valeurs de la limite d'élasticité (figure 97) et de l'allongement total (figure 98) à l'état de référence avec celles de l'état vieilli à 400°C, 450°C et 500°C pendant 5000 h pour la nuance Fe-14Cr-ODS (figures 97a et 98a) et 10000 h Fe-18Cr-ODS (figures 97b et 98b).

Pour l'acier Fe-14-Cr-ODS (figure 97a), les valeurs de la limite d'élasticité à l'état vieilli à 500°C pendant 5000 h et celles de l'état de référence se superposent. Cette superposition est bien attendue puisque nous n'avons pas observé de précipitation de phases  $\alpha'$  à cette température, en accord avec les mesures de dureté précédemment présentées. On remarque qu'à température ambiante l'état vieilli à 450°C présente une valeur plus faible de  $R_{p0,2\%}$  par rapport à l'état de référence et à l'état vieilli à 500°C, ceci s'explique simplement par le fait que la rupture intervient dans le domaine élastique (voir figure 94d). Puis, à partir d'une température de sollicitation de 400°C, nous retrouvons du fait de la présence de la phase  $\alpha'$  des valeurs de  $R_{p0,2\%}$  plus importantes à l'état vieilli à 450°C qu'à l'état de référence (et à l'état vieilli à 500°C qui n'est pas durci).

Concernant la nuance Fe-18Cr (figure 94b), nous observons des valeurs de  $R_{p0,2\%}$  plus importantes à 450°C qu'à 400 et 500°C. En outre, on note que, pour toutes les températures d'essai, cette hiérarchie est respectée et qu'elle est en accord avec les mesures de dureté. Cela est également dû à la différence de fraction volumique des phases  $\alpha'$  (la fraction volumique des phases  $\alpha'$  est plus importante à 450°C qu'à 400°C et à 500°C (chapitre 3)). De plus, on note que toutes les courbes semblent converger vers un seul point à une température de sollicitation de 600°C où la phase  $\alpha'$  est presque entièrement dissoute.

La même évolution des valeurs de la résistance maximale a également été observée pour les deux nuances (voir annexe).

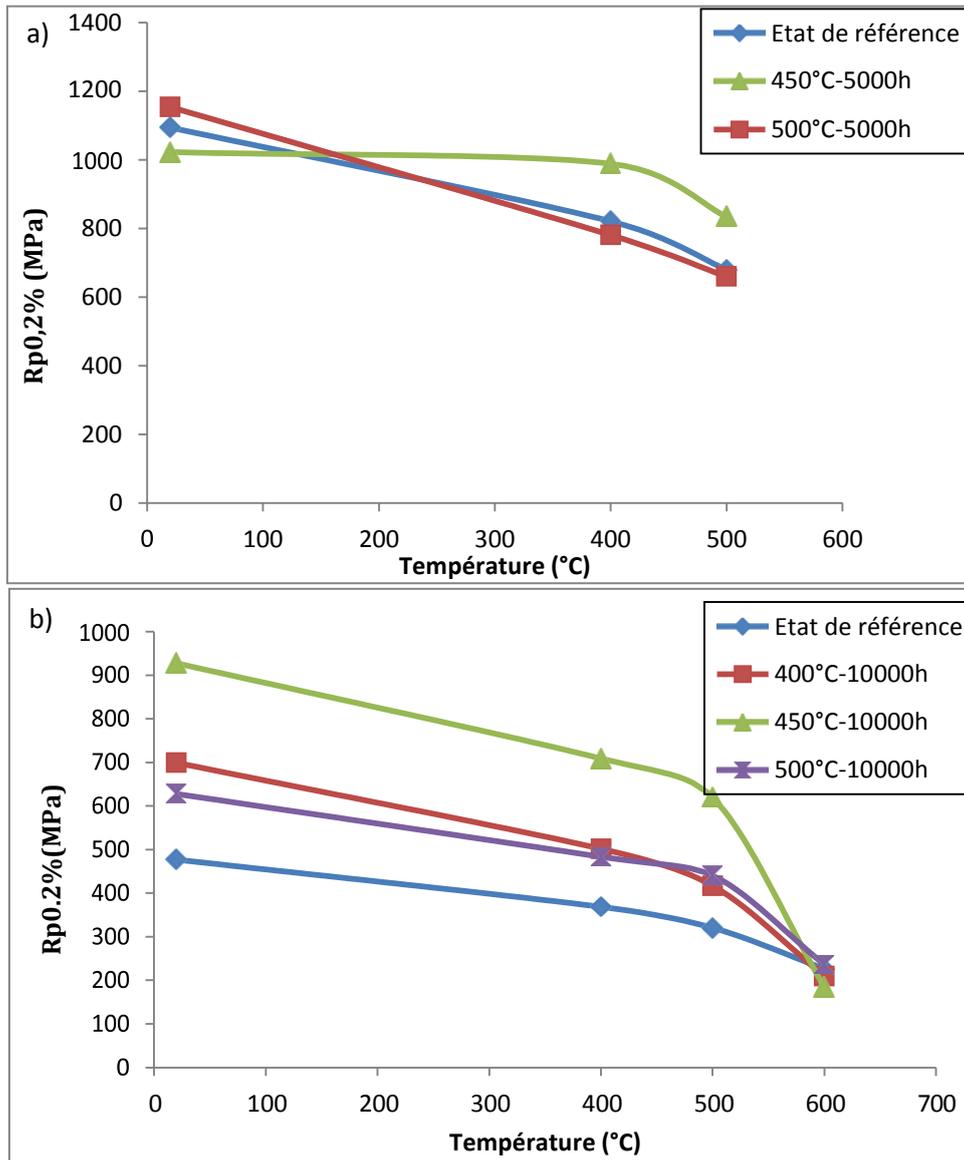


Figure 97 : Evolution de la limite d'élasticité  $R_{p0.2}$  avec la température pour les deux nuances Fe-14Cr-ODS (a) à l'état de référence, à l'état vieilli à 450°C et 500°C pendant 5000 h et la nuance Fe-18Cr- (b) à l'état de référence, à l'état vieilli à 400°C, 450°C et 500°C pendant 10000 h.

En ce qui concerne l'allongement total, les résultats sont présentés sur la figure 98 pour la nuance à 14% de Cr renforcée (figure 98a) et celle à 18% de Cr non renforcée (figure 98b). Une perte de ductilité importante avec un allongement très faible (environ 5% à température ambiante) est observée pour la nuance Fe-14Cr-ODS vieillie à 450°C. En revanche, la valeur de l'allongement total de l'état vieilli à 500°C semble similaire à celle de l'état de référence, ce qui est cohérent avec une absence de formation de phase  $\alpha'$ . A plus haute température, la diminution d'allongement par rapport à l'état de référence est nettement moins marquée, les deux états vieillis présentant d'ailleurs des valeurs similaires.

La nuance Fe-18Cr montre également une perte de ductilité à toutes les températures de vieillissement thermique (excepté 600°C où la phase  $\alpha'$  est normalement dissoute) par rapport à l'état de référence. Il apparaît que les évolutions des valeurs de l'allongement total des états vieillis à 400, 450 et 500°C sont quasiment les mêmes. Il semblerait que les différences de caractéristique de la phase  $\alpha'$  (en particulier l'augmentation de taille des phases  $\alpha'$  avec la température) n'aient pas d'effet au premier ordre sur l'allongement total.

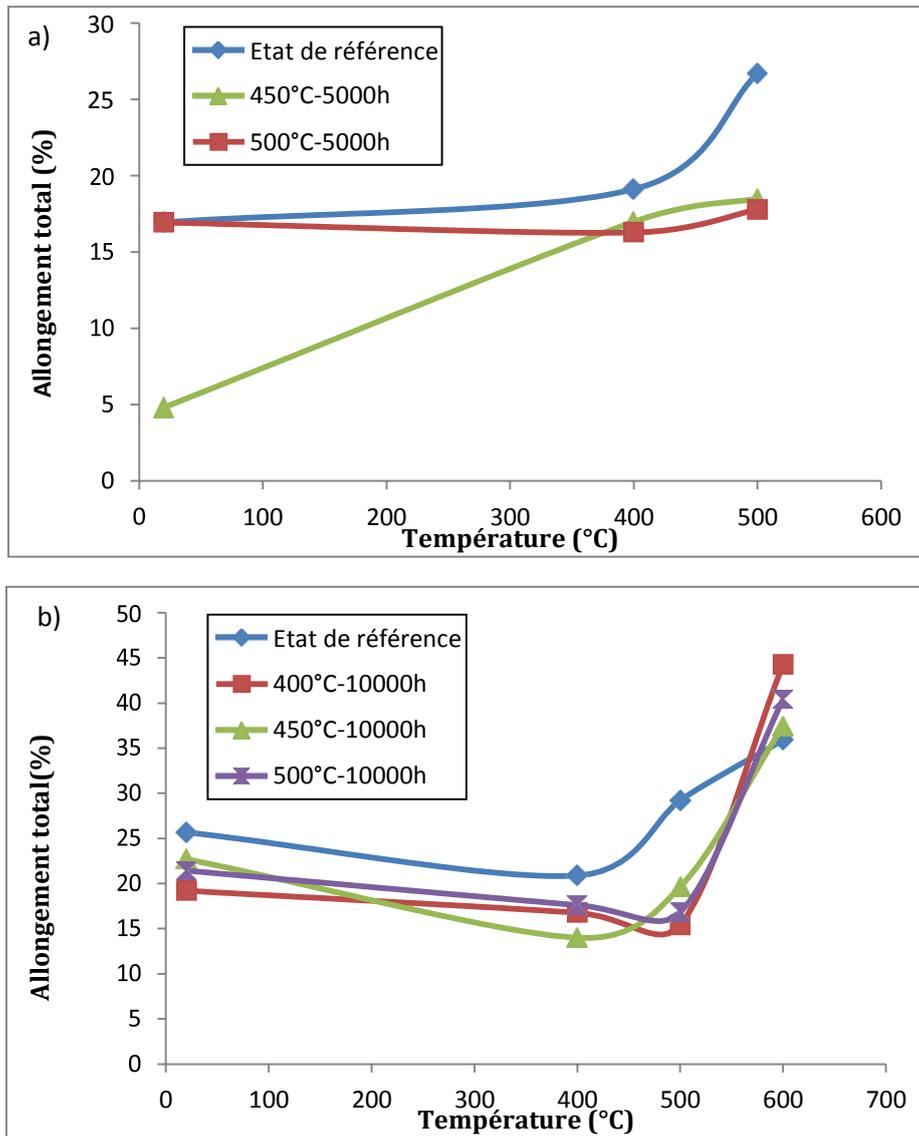


Figure 98 : Evolution de l'allongement total avec la température pour la nuance Fe-14Cr- ODS (a) à l'état de référence, à l'état vieilli à 450°C et 500°C pendant 5000 h et la nuance Fe- 18Cr (b) à l'état de référence, à l'état vieilli à 400°C, 450°C et 500°C pendant 10000 h.

### 3. Influence de la présence des nano-renforts

Dans le chapitre 3, il a été mis en évidence une précipitation hétérogène et accélérée des phases  $\alpha'$  liée à la présence des nano-oxydes dans la nuance renforcée. Nous allons donc, dans cette partie, évaluer l'effet de cette précipitation hétérogène à partir des courbes de traction des nuances Fe-18Cr-ODS (nuance renforcée) et Fe-18Cr (nuance non renforcée) vieilles à 450°C pendant 10000 h. Les courbes de ces deux nuances sont présentées respectivement dans la figure 99 a et c, b et d. Dans un premier temps, une différence est notée au niveau de l'allure des courbes de traction. En effet, la nuance renforcée présente peu d'érouissage (à température ambiante, la rupture intervenant au début du domaine plastique voire dans le domaine élastique comme il a été mentionné précédemment dans le cas d'un vieillissement à 450°C pendant 5000 h), le matériau ayant même plutôt tendance à s'adoucir à plus haute température contrairement à la nuance non renforcée, qui présente par ailleurs des allongements totaux supérieurs (figure 99b), comme attendu du fait de l'ajout de renforts. Afin de cerner plus précisément l'influence de la présence des nano-renforts sur les propriétés mécaniques, une comparaison entre les incréments (la différence entre la valeur initiale et la valeur après vieillissement thermique à 450°C pendant 10000 h) des valeurs de  $R_m$ ,  $R_{p0,2\%}$ ,  $A_t$  et  $A_g$  (respectivement  $\Delta R_m$ ,  $\Delta R_{p0,2\%}$ ,  $\Delta A_t$  et  $\Delta A_g$ ) de l'acier renforcé et ceux de l'acier non renforcé, est donnée dans le tableau 11. Les résultats, montrent que les deux aciers présentent une augmentation des valeurs de  $R_m$  et  $R_{p0,2\%}$ , pour toutes les températures de sollicitation excepté 600°C. La figure 100 qui présente l'évolution de  $\Delta R_m$  avec la température d'essai pour ces matériaux à 18% de Cr ODS et non ODS, ainsi que pour les nuances ODS et non ODS à 14% de Cr illustre aussi ce point. Lorsque l'on compare les valeurs de  $\Delta R_m$  des nuances renforcées et non renforcées, on observe des valeurs plus importantes pour toutes les températures d'essais pour les nuances non renforcées ( $\sim 370$  MPa pour la nuance à 18% de Cr à l'ambiante). A l'inverse, les nuances renforcées exhibent des valeurs de  $\Delta R_m$  beaucoup moins importantes. Ceci confirme les résultats de dureté observés précédemment et nous permet de conclure sur l'effet bénéfique de la présence des nano-renforts qui conduisent à un durcissement des phases

$\alpha'$  à 450°C moins marqué que pour la nuance similaire non renforcée. Ajoutons enfin que pour les deux nuances, après vieillissement, une perte de ductilité est également observée, et qui semble plus marquée sur la nuance non renforcée, qui présente cependant toujours une meilleure ductilité, ce qui s'explique probablement par la présence des deux facteurs durcissant (les nano-renforts + les précipités  $\alpha'$ ) dans la microstructure des matériaux renforcés. Il est aussi

à noter que la nuance renforcée ne présente plus d'écrouissage à l'ambiante (la rupture intervenant au début du domaine plastique voir dans le domaine élastique). A 500°C, la nuance non renforcée et vieillie présente un écrouissage limité avec même plutôt une tendance à l'adoucissement comme observé sur les aciers renforcés.

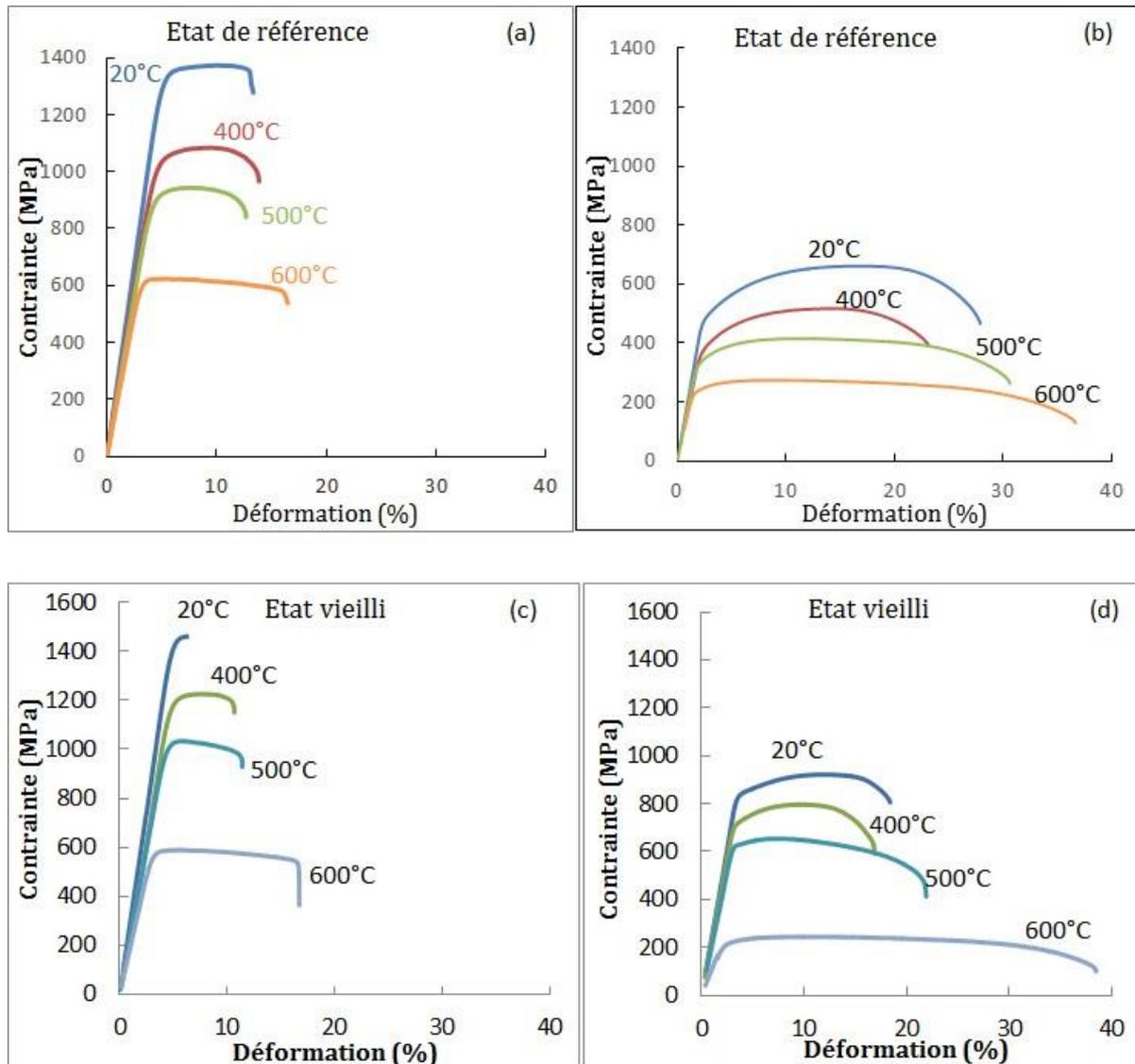


Figure 99: Courbes de traction en données conventionnelles de l'acier Fe-18Cr-ODS et de la nuance non ODS Fe-18Cr à l'état de référence (respectivement a et b) et vieilli à 450°C pendant 10000 h (respectivement c et d).

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des incréments  $\Delta R_m$ ,  $\Delta R_{p0,2\%}$ ,  $\Delta A_t$  et  $\Delta A_g$  des deux matériaux Fe-18Cr-ODS et Fe-18Cr.

Matériau	Fe-18Cr-ODS				Fe-18Cr (non renforcé)			
	20	400	500	600	20	400	500	600
Température de sollicitation (°C)	20	400	500	600	20	400	500	600
$\Delta R_m$ (MPa)	88	142	90	-34	369	279	239	-30
$\Delta R_{p0,2\%}$ (MPa)	126	229	129	-33	451	341	300	-42
$\Delta A_t$ (allongement total en %)	-7,3	-4	-1,6	0	-3	-7	-10	2
$\Delta A_g$ (allongement uniforme en %)	-3,9	-2,2	-2,1	0,3	-6	-5	-5	1

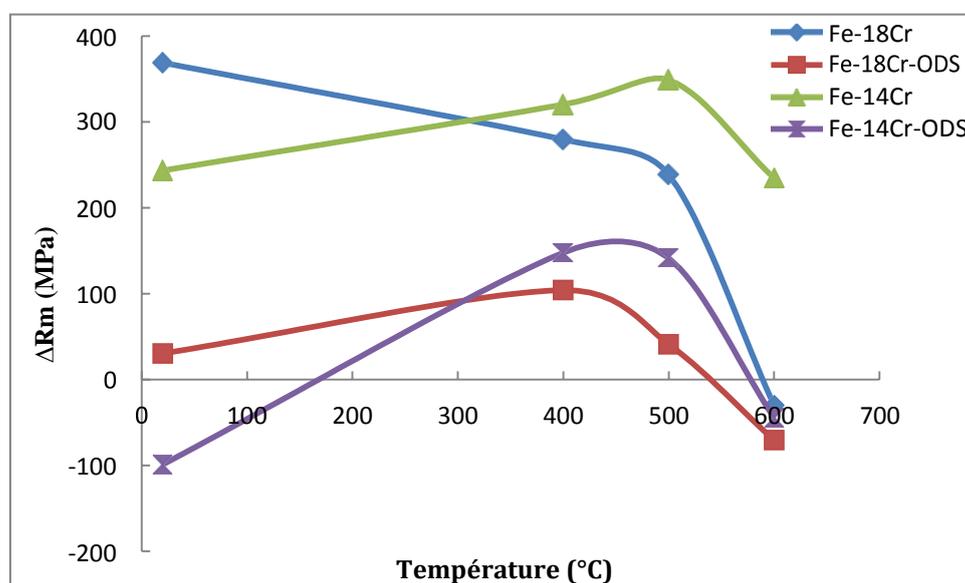


Figure 100 : Evolution de  $\Delta R_m$  (différence entre la résistance maximale à l'état vieilli à 450°C pendant 10000 h et à l'état de référence) avec la température d'essai pour les nuances à 14 et 18% de Cr renforcées et non renforcées.

### III. SYNTHÈSE DES DONNÉES MÉCANIQUES ET DISCUSSION

Les différentes nuances de l'étude ont été testées en dureté et en traction (sur une large gamme de température allant de l'ambiante à 600°C) avant et après vieillissement thermique. Ces essais mécaniques ont permis de préciser l'effet de l'apparition de la phase  $\alpha'$  sur les propriétés mécaniques de nos aciers ODS ainsi que de la teneur en Cr, de la durée et de la température de vieillissement, ou encore de la présence des nano-oxydes.

#### *Effet de la démixtion des phases sur les propriétés mécaniques des aciers*

Une augmentation importante de la dureté Vickers après vieillissement thermique a été observée dans nos nuances ODS et non ODS à des fortes teneurs en chrome (à 14 et 18%) après vieillissement thermique à 400, à 450 et à 500°C. Il a aussi été observé une forte augmentation de la limite d'élasticité et de la résistance maximale. Selon [3], la limite d'élasticité et la dureté Vickers peuvent être reliées à l'aide de la relation  $R_{p0,2\%} \approx 3 \cdot H_{v1}$ . Les valeurs des incréments de dureté, l'estimation des incréments de limite d'élasticité ainsi que les valeurs d'incrément de limite d'élasticité obtenues à partir des essais de traction réalisés à l'ambiante sont reportées dans le tableau 12. Toutefois, selon les cas, une différence importante entre les valeurs estimées et les valeurs de la limite d'élasticité obtenues par les essais de traction peut être obtenue, avec même des variations opposées parfois. Sur la nuance Fe-18Cr-ODS, les écarts sont modérés et en prenant en compte les valeurs d'écart-type, les résultats sont comparables. Pour la nuance Fe-18Cr, les écarts sont plus importants et les valeurs mesurées systématiquement supérieures aux estimations même en prenant en compte les valeurs d'écart-type (excepté le vieillissement à 500°C), cependant les tendances sont les mêmes et les ordres de grandeurs cohérents. Pour la nuance Fe-14Cr-ODS, on retrouve les mêmes tendances de variation, avec des écarts modérés entre valeurs mesurées et estimées lorsque l'on considère les valeurs de l'écart-type, excepté à 450°C, la valeur mesurée étant supérieure à celle estimée. La nuance Fe-14Cr est celle pour lesquelles les résultats semblent le moins en accord, puisque des tendances opposées sont obtenues à 400 et 500°C et que même en prenant en compte les valeurs de l'écart-type, une différence est constatée entre les valeurs estimées et mesurées. Dans le cas de nos matériaux la validité de la formule qui permet d'estimer la limite d'élasticité semble réduite, sauf à supposer que certains écarts puissent être attribués à des incertitudes expérimentales.

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des mesures de l'incrément de dureté, de l'estimation de l'incrément de la limite d'élasticité et de l'incrément des valeurs de la limite d'élasticité obtenues à partir des essais de traction des matériaux : Fe-14Cr, Fe-14Cr-ODS, Fe-18Cr et Fe-18Cr-ODS après vieillissement à 400°C, 450°C et 500°C pendant 10000 h.

	Fe-14Cr			Fe-14Cr-ODS			Fe-18Cr			Fe-18Cr-ODS		
Température du vieillissement (°C)	400	450	500	400	450	500	400	450	500	400	450	500
$\Delta H$ (Hv <sub>1</sub> )	-38	71,4	-21,3	-29	16,9	2,4	35,7	109	41,9	1,8	44	5,9
Ecart type	12	13,6	9,44	15	27	29	20	14,6	14	21	22	23
$\Delta R_{p0,2\%}$ estimé (MPa)	-114	214,2	-63,9	-86	50,7	7,2	107,1	328	126	5,3	132	18
$\Delta R_{p0,2\%}$ obtenu (MPa)	63,6	335,9	52	-32	228	60,4	222	451	151	19	126	-6

L'augmentation de la limite d'élasticité et de la résistance maximale s'accompagne d'une perte importante de la ductilité. Une fragilisation de nos matériaux ODS à température ambiante a même été constatée. Ainsi, pour les deux nuances ODS Fe-14Cr-ODS et Fe-18Cr-ODS vieilles à 450°C pendant 5000 h, la rupture est totalement fragile (aucun allongement plastique observable macroscopiquement) pour les essais de traction à l'ambiante. Cette fragilisation est certainement due à la formation de la phase durcissante  $\alpha'$  (chapitre 3). Le durcissement peut être relié à la microstructure en appliquant par exemple le modèle de barrière dispersée dont l'équation est la suivante [4] :

$$\sigma = M\alpha\mu b\sqrt{ND}$$

Où M est le facteur de Taylor,  $\alpha$  est une constante matériau qui caractérise la force d'ancrage (calculée par la suite), b est le vecteur de Burgers, N est la taille, D est la densité des précipités  $\alpha'$  et  $\sigma$  l'incrément de la limite d'élasticité. Les données microstructurales des nuances 14 et 18%Cr non renforcées étant disponibles dans le chapitre 3, une évaluation de la valeur de la force d'ancrage a été réalisée et donnée dans le tableau 13 en prenant les valeurs suivantes M = 3,03, b = 0,248,  $\mu = 84187,4$ MPa.

Tableau 13 : Calcul du facteur de force d'ancrage pour les deux matériaux Fe-14Cr et Fe- 18Cr à partir de  $\Delta R_{p0,2\%}$  (différence entre la valeur initiale et la valeur après vieillissement thermique à 450°C pendant 5000 h, de la limite d'élasticité).

Matériau	Température d'essai (°C)	$\Delta R_{p0,2\%}$ (MPa)	$\alpha$
Fe-18Cr	20	450,94	0,08
	400	340,72	0,06
	500	299,68	0,05
	600	-41,56	-0,007
Fe-14Cr	20	579,81	0,11
	400	484,7	0,09
	500	425,95	0,08
	600	287,08	0,05

Les valeurs de force d'ancrage obtenues sont relativement faibles et très proches pour les deux matériaux. Dans ce calcul, il a été supposé que l'évolution de la valeur de la limite d'élasticité était uniquement due à la formation de la phase durcissante  $\alpha'$ . Lors de sa formation elle appauvrit la solution solide en Cr, donc a priori la contribution au durcissement par la solution solide diminue, ce qui n'est pas pris en compte dans le calcul. Un calcul plus rigoureux donnerait donc des valeurs de force d'ancrage légèrement supérieures. D'après ces calculs (tableau 13), il en ressort aussi que la force d'ancrage pour les deux matériaux diminue en augmentant la température de sollicitation. Ceci semble logique, car l'augmentation de température jouerait alors en faveur d'un franchissement plus facile des obstacles (activation thermique du franchissement). A 600°C, les valeurs sont faibles, ce qui est logique car à haute température la phase  $\alpha'$  se dissout. Sur le 14%Cr un durcissement est encore noté ce qui pourrait indiquer que la phase  $\alpha'$  n'a pas été complètement dissoute, contrairement à la nuance 18%Cr, ce qui semble a priori contradictoire ce qui laisse penser que ces différences de mesures pourraient être dues à de la dispersion expérimentale. Ce qui pourrait d'ailleurs expliquer que dans le cas de la nuance 18%Cr, on observe même une diminution de la valeur de la limite d'élasticité. Ceci pourrait cependant aussi être lié à une évolution du réseau de dislocations à haute température. Notons que nos résultats sont cohérents avec des valeurs de force d'ancrage trouvées dans la littérature [5, 6] et nos conclusions sont communes à de nombreux auteurs qui

ont étudié les aciers ODS vieillis [7-10]. En effet, Capdevila et al. [9] ont montré une forte augmentation de la dureté et de la limite d'élasticité de la nuance ODS PM2000, à 20% de Cr vieilli à 475°C pendant 520 h, suite à la formation de la phase  $\alpha'$  : la limite d'élasticité, proche de 750 MPa atteint 1100 MPa après vieillissement, et la dureté initialement à 270 Hv<sub>1</sub> atteint 400 Hv<sub>1</sub> (ce qui est accord avec la relation  $R_{p0,2\%} \approx 3 \cdot Hv_1$ ). Ces incréments des valeurs dureté et de limite d'élasticité semblent toutefois plus important dans leur cas que pour nos matériaux ; le 18%Cr ODS n'ayant qu'un incrément de l'ordre de 40 Hv<sub>1</sub> et 100 MPa pour un vieillissement à 450°C pendant 10000 h. La différence de teneur en Cr, de température ou de durée de vieillissement pourrait expliquer cette différence. Une fragilisation de ce matériau, après vieillissement thermique, a été également observée par Chao et al. [10]. L'observation des faciès de rupture d'éprouvettes Charpy, testées après un vieillissement à 475°C pendant 50 h et 500 h, confirme bien cette fragilisation de l'acier ODS PM2000 et le fait que celle-ci s'accroît au cours du temps du vieillissement. Le vieillissement s'accompagne d'une augmentation de la dureté et de la résistance maximale, d'une diminution de la ductilité et de la ténacité ainsi que de l'augmentation de la température de transition ductile-fragile. Ils ont également conclu que cette fragilisation est principalement due à la présence des phases  $\alpha'$ . Il apparaît que ces dernières bloquent le mouvement des dislocations comme décrit dans [11], ce qui permet de durcir les matériaux.

De plus, il semble que l'effet durcissant de ces derniers soit très différent selon la cinétique de démixtion des phases, éventuellement, selon la teneur en Cr, la durée et la température de vieillissement, ou encore la présence des nano-oxydes.

### *Effet de la teneur en Cr*

Une augmentation importante de la dureté est mise en évidence dès les premières heures de vieillissement à 400°C, 450°C et à 500°C. La fragilisation du matériau est d'autant plus importante que la teneur en Cr augmente : l'allongement uniforme de l'acier ODS à 14% de Cr est réduit de -0,01% et celui de l'acier à 18% de Cr l'est 0,05%, après un vieillissement thermique à 450°C pendant 5000 h. Il apparaît en outre, que le durcissement après vieillissement tend aussi à être plus important pour les nuances à 18% de Cr que pour les nuances à 14% de Cr. En effet, après un vieillissement à 450°C pendant 10000 h, on observe un durcissement trois fois plus élevé pour la nuance Fe-18Cr-ODS (43,9 Hv<sub>1</sub>) que pour la nuance Fe-14Cr-ODS (16,9 Hv<sub>1</sub>) (voir figure 90). Ce constat n'est étonnamment pas confirmé

par les essais de traction, qui présentent un incrément de valeur de limite d'élasticité plus important pour le 14Cr ODS que pour le 18Cr ODS. Par contre on retrouve bien cette hiérarchisation si l'on compare le 18%Cr-ODS avec la nuance ODS PM2000, à 20% de Cr vieillie à 475°C pendant 520 h [9], dont la limite d'élasticité augmente respectivement de  $\sim 130$  MPa et  $\sim 350$  MPa, modulo la différence de température et de durée de vieillissement. Il est possible que cette différence soit liée aux caractéristiques des phases  $\alpha'$ , essentiellement liée à la densité puisque leur taille est quasi-similaire (il a été prouvé que la densité de ces dernières est plus importante dans la nuance à 18% de Cr que celle à 14% de Cr). Dans le cas de la nuance Fe-9Cr-ODS, une telle évolution n'a pas été mise en évidence (quelles que soient les durées et les températures du vieillissement thermique), en cohérence avec notre étude (chapitre 3) qui n'a pas montré de formation de phases  $\alpha'$  dans ce matériau après vieillissement thermique. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Yan et al [12] qui ont montré que les effets de durcissement de la phase  $\alpha'$  augmentent avec la teneur en Cr.

#### *Effet de la durée du vieillissement thermique*

L'effet de la durée du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques a été également étudié en suivant l'évolution de la dureté avec la durée du vieillissement et en comparant les résultats des essais de traction après vieillissement à 5000 et 10000 heures. A 400°C, la dureté présente un maximum pour les aciers renforcés à 14 et à 18% de Cr après un vieillissement thermique pendant 500 heures. Il est possible qu'à cette durée (500 h), ces deux matériaux puissent présenter une densité plus élevée de phases  $\alpha'$ . Cependant, dans le cas des aciers non renforcés (Fe-14Cr et Fe-18Cr), de telles évolutions n'ont pas été mises en évidence, la dureté semble rester stable à tous les stades du vieillissement thermique. A 450°C, il semble qu'un maximum de dureté soit observé pour les matériaux ODS après un vieillissement thermique à 5000 h. De plus, une augmentation importante de limite d'élasticité a été également observée à 5000 h. En outre, une perte de ductilité a été constatée à cette durée (5000 h). A 500°C, un pic de dureté a été également observé après un vieillissement à 500 h pour les nuances à 18% de Cr (aucune variation observée sur les nuances 14%Cr qui ne présentent pas de phase  $\alpha'$ ). Il semble donc que le durcissement passe par un maximum lors du vieillissement qui peut être apparenté au pic de dureté corrélé à l'évolution de la phase  $\alpha'$ . Il a été montré que la taille des précipités  $\alpha'$  augmente avec la durée du vieillissement par effet de croissance, mais que pour les fortes durées entre 5000 h et 10000 h à 450°C, il y a une diminution de la densité due à la

coalescence. Les effets durcissant de la phase  $\alpha'$  devraient donc logiquement être plus marqués à 5000 h qu'à 10000 h. Ceci vient confirmer les travaux de thèse de Rouffié [1]. Cependant, les travaux de Capdevila [10] ont montré que le PM 2000 durcit continuellement au cours du vieillissement même pour des temps pouvant atteindre 10000 h, et la dureté (Hv) atteint un pic à 1000 h. Száraz et al. [13] ont obtenu un pic de dureté à 800 h pour l'acier ODS MA956 à 19% de Cr vieilli à 475°C. Il est donc à noter que le durcissement des aciers ODS après vieillissement thermique est différent, dépendant probablement de la cinétique de démixtion des phases.

### ***Effet de la température du vieillissement thermique***

La comparaison des résultats de dureté après vieillissement thermique à 400, 450 et 500°C montre qu'un durcissement plus important est détecté à 450°C pour toutes les nuances à 14 et à 18% de Cr vieilles pendant 1000, 5000, et 10000 h. De plus, il a été également montré qu'une augmentation plus notable de la limite d'élasticité et de la résistance maximale à la traction est obtenue à 450°C par rapport à 400°C et 500°C. Cette augmentation s'accompagne d'une chute significative de la ductilité (avec un allongement très faible voire inexistant pour les essais de traction à l'ambiante) ; cela est dû à la forte densité d' $\alpha'$  observée à 450°C (chapitre 3). Toutefois, ces modifications des propriétés mécaniques semblent s'atténuer avec la température d'essai et disparaître à plus haute température (600°C). Ceci est lié à la dissolution des phases  $\alpha'$  à haute température. Pour un vieillissement à 500°C, la phase  $\alpha'$  présente une taille et une densité respectivement plus importante et plus faible pour les nuances à 18% de Cr que pour le vieillissement à 450°C, ce qui conduit à des effets durcissant de cette phase  $\alpha'$  moins importants. Cependant, pour la nuance Fe-14Cr-ODS, une similitude entre les propriétés mécaniques entre l'état de référence et l'état vieilli à 500°C confirment l'absence de phénomène de démixtion de phase  $\alpha-\alpha'$ .

### ***Effet de la présence des nano-oxydes***

L'effet de la présence de renforts, ou autrement dit de précipitation hétérogène de la phase  $\alpha'$ , a été également étudié en comparant l'incrément de dureté des matériaux renforcés et non renforcés, incrément qui s'avère plus important pour les nuances non renforcées. De même, il a été montré qu'en comparant les valeurs de  $\Delta R_m$  des nuances renforcées et non renforcées que des valeurs plus importantes pour toutes les températures d'essais pour les nuances non

renforcées sont obtenues. Il en ressort que le durcissement induit par les phases  $\alpha'$  est plus important pour les nuances non renforcées que pour les nuances renforcées. Cela permet de conclure sur un effet « bénéfique » de la présence des nano-renforts : les caractéristiques de la phase  $\alpha'$  dans les nuances renforcées sont différentes du fait de la germination hétérogène : il a été montré que les nano-renforts induisent une précipitation accélérée (conduisant à une taille plus importante des précipités mais en densité moindre). En parallèle il apparaît une perte de ductilité à toutes les températures où la phase  $\alpha'$  est présente, avec même un comportement fragile à l'ambiante pour les nuances renforcées.

## Références

- [1] A.L. Rouffié, Compréhension et modélisation de la rupture fragile des aciers renforcés par nano-précipitation - effets de texture, de vieillissement et de composition, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.
- [2] M. Dadé, Plasticité d'alliages nanorenforcés pour le gainage combustible des réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération : compréhension et modélisation de l'influence des différents paramètres microstructuraux sur le comportement d'alliages modèles, thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2015.
- [3] D. François, Essais mécaniques des métaux : Essais de dureté, Techniques de l'ingénieur, n° M 123, 2005.
- [4] G.I. Taylor, The mechanism of plastic deformation of crystals. Part I. Theoretical, Proceeding of the royal society of London A: Mathematical, physical & engineering sciences, vol. 145, pp.362-387, 1934.
- [5] F. Bergner, C. Pareige, M. Hernander-mayoral, L. Malerba, C. Heintze, Application of three-feature dispersed-barrier hardening model to neutron irradiated Fe-Cr model alloys, J.N.M., vol. 448, pp. 96-102, 2014.
- [6] D. Bhattacharyya, T. Yamamoto, P. Wells, L. Malerba, E. Marquis, M. Bachhav, Y. Wu, J. Davis, A. Xu, G.R. Odette, Microstructural changes and their effect on hardening in neutron irradiated Fe-Cr alloys, J.N.M., vol. 519, pp. 274-286, 2019.
- [7] J. Chao, J. L. González-Carrasco, C. Capdevila, Influence of Annealing at 1100°C and 475°C on the Mechanical Properties at Room Temperature of an Iron Base ODS Alloy, J. ISIJ International, Vol 47 pp. 1214-1220 (2007).
- [8] J. Chao, C. Capdevila-Montes, J. L. González-Carrasco, On the delamination of FeCrAl ODS alloys, Materials Science and Engineering A, vol. 515, pp. 190-198, 2009.
- [9] C. Capdevila, M. K. Miller, I. Toda, J. Chao, Influence of the phase  $\alpha$ - $\alpha'$  separation on tensile properties of Fe-base ODS PM2000 alloy, Materials Science and Engineering A, vol. 527, pp. 7931-7938, 2010.

[10] J. Chao, C. Capdevila, M. Serrano, A. Garcia-Junceda, J. A. Jimenez, M. K. Miller, Effect of  $\alpha$ - $\alpha'$  separation on notch impact behavior of oxide dispersion strengthened, *Materials & Design*, vol. 53, pp.1037-1046, 2014.

[11] J. W. Cahn, *Acta Metall.* 11 (1963)1275-1281

[12] Z. Yan, Y. Li, X. Zhou, Y. Zhang, R. Hu, Evolution of nanoscale Cr-rich phase in a Fe- 35 at.% Cr alloy during isothermal aging, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 725, pp. 1035-1043, 2017.

[13] Z. Száraz, P. Hähner, J. Stráská, S. Ripplinger, Effect of phase separation on tensile and Charpy impact properties of MA956ODS steel, *Materials Science and Engineering A*, vol. 700, pp. 425-437, 2017.

# CONCLUSIONS GENERALES DE LA THESE ET PERSPECTIVES

Les aciers renforcés par dispersion de nano-oxydes (ODS) sont parmi les matériaux prometteurs pour le gainage combustible des réacteurs nucléaires de quatrième génération refroidis au sodium (RNR-Na). Ces aciers présentent une très bonne résistance au gonflement sous irradiation, grâce notamment à leur structure cubique centrée, et présentent également une excellente résistance à la déformation par fluage à haute température attribuée à la distribution de nano-oxydes (servant d'obstacles au mouvement des dislocations). Néanmoins, l'irradiation neutronique induit des modifications microscopiques dans la structure de ces matériaux, comme la démixtion de phases  $\alpha-\alpha'$  dans la matrice et l'appauvrissement en chrome aux joints de grains. Ces précipités nanométriques impactent considérablement les propriétés mécaniques de ces aciers et pourraient dégrader notamment la résistance à la déformation en fluage et la résistance au gonflement. Concernant les aciers ODS, les données de la littérature montrent que ces phénomènes sont encore mal compris et méritent d'être étudiés.

L'objectif de ces travaux de thèse était d'étudier le phénomène de précipitation de la phase  $\alpha'$  dans la matrice comme aux joints de grains, hors et sous irradiation. L'irradiation neutronique, de par sa température et durée, peut être considérée comme un couplage entre effets balistiques et effets thermiques. Afin de simuler les effets thermiques, des vieillissements ont été réalisés à 400, 450 et 500°C pendant différentes durées (de 1 jusqu'à 10000 heures) sur des matériaux ODS et non ODS à 9, 14 et 18% de Cr. Les dommages balistiques ont été simulés par des irradiations aux ions réalisées à différentes températures et doses.

- Le couplage des techniques de caractérisation par PTE, par DSC, par sonde atomique tomographique et par microscopie électronique en transmission a permis de suivre la cinétique de précipitation de la phase  $\alpha'$  en fonction du temps et de la température du vieillissement thermique ainsi que selon la teneur en Cr et la présence des nano-oxydes. Les résultats de la SAT et de l'EFTEM ont mis en évidence que la taille des précipités  $\alpha'$  augmente avec la durée du vieillissement thermique contrairement à la densité qui diminue, un mécanisme de mûrissement d'Ostwald a été suggéré. Il a été également montré qu'un vieillissement à une température proche de 450°C est plus favorable pour la

précipitation de la phase  $\alpha'$ . Il a par ailleurs été prouvé que l'augmentation de la teneur en Cr favorise et accélère le processus de démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$ . En revanche, dans la nuance à 9% de Cr, la phase  $\alpha'$  ne s'est formée dans aucun des vieillissements effectués à différentes températures, même après des durées de 1000 h. Il a également été montré que la phase  $\alpha'$  formée dans la nuance à 18% de Cr est plus riche en Cr que celle formée dans la nuance à 14% de Cr. Les résultats SAT et MET mettent en évidence une précipitation hétérogène et accélérée (en comparaison avec les nuances non-renforcées) des précipités  $\alpha'$  autour des nano-oxydes dans les nuances renforcées. Les interfaces incohérentes et semi-cohérentes servent à priori de sites de germination hétérogène pour les précipités  $\alpha'$ . Il semble par ailleurs que la concentration mesurée en Cr des phases  $\alpha'$  formées aux interfaces des nano-oxydes est plus élevée que celle des phases qui sont formées dans la matrice. L'étude de la cinétique des aciers ODS à 14 et à 18% de Cr après vieillissement thermique montre que ces alliages se décomposent selon un mode de germination non classique : c'est un mode intermédiaire entre la germination-croissance classique et la décomposition spinodale.

- En ce qui concerne le comportement des joints de grains après vieillissement thermique, une ségrégation en Cr a été observée, et cette dernière est très sensible à la désorientation des joints de grains. Il en ressort deux comportements d'enrichissement différents selon la nature de ces derniers :
  - Un enrichissement discontinu et ponctuel pour les joints de grains faiblement désorientés. Nous suggérons que ce sont des phases  $\alpha'$  qui sont formés par mécanisme de type germination-croissance.
  - Un enrichissement continu et en quantité plus importante a été observé dans les joints de grains fortement désorientés. Il semblerait que la ségrégation importante de Cr induit une décomposition spinodale au niveau des joints de grains eux-mêmes.
- En ce qui concerne le comportement mécanique de ces matériaux vieillis, il a été montré qu'un durcissement important est observé, avec une forte augmentation de la limite d'élasticité et de la résistance à la traction. Cette augmentation

s'accompagne d'une perte importante de la ductilité. Une fragilisation de ces matériaux ODS à température ambiante a même été constatée. Ces évolutions de comportement mécanique dépendent de la cinétique de démixtion des phases  $\alpha$ - $\alpha'$ . On remarque également que le durcissement induit par les phases  $\alpha'$  est plus important pour les nuances non renforcées que pour les nuances renforcées. Cela permet de conclure sur un effet « bénéfique » de la présence des nano-renforts.

- Après irradiation aux ions, les études EFTEM sur des matériaux ODS à 14 et 18% de Cr ont mis en évidence que les joints de grains de ces alliages s'appauvrissent en Cr par un mécanisme de Kirkendall inverse. Ces résultats suggèrent que le flux de lacunes vers le joint induit un appauvrissement en chrome au voisinage des joints de grains, alors que la diffusion des atomes de Cr dans le sens inverse conduit à la formation de la phase  $\alpha'$  dans la matrice à 400°C. Un effet de teneur en Cr et de dose d'irradiation sur l'apparition de cette phase a été mis en évidence. Il a été montré que la phase  $\alpha'$  apparaît plus tôt dans la nuance ODS à 14% de Cr que dans celle à 18% de Cr après une irradiation à 400°C et à une dose de 40 dpa. De plus, il a été noté que la phase  $\alpha'$  se décompose dans la nuance Fe-14Cr-ODS sous forme de structures interconnectées rappelant un mode de décomposition spinodale. C'est la première fois qu'une telle structure est observée dans les aciers ODS en EFTEM après irradiation aux ions. En revanche, le mécanisme de démixtion n'est pas clair pour l'alliage Fe-18Cr-ODS puisque ce dernier présente un retard de formation des phases  $\alpha'$ , ces dernières n'arrivent qu'à une dose de 80 dpa. En revanche, la nature accélérée par l'irradiation de la formation de la phase  $\alpha'$  a été clairement prouvée pour les deux nuances.

Ces études sur matériaux vieilliss thermiquement ou irradiés aux ions nous ont permis de mieux comprendre les microstructures obtenues après irradiation aux neutrons. L'irradiation neutronique conduit tout comme l'irradiation aux ions à l'appauvrissement en Cr aux joints de grains de la nuance ODS à 14% de Cr (irradiée aux neutrons à 50 dpa à 412°C). Un mécanisme de Kirkendall inverse en est certainement à l'origine et ce en dépit de la tendance des joints généraux à s'enrichir par une ségrégation d'équilibre. Il a également été montré l'apparition de la phase  $\alpha'$ .

Néanmoins, le mode de décomposition de cette phase semble être identique à celui du vieillissement thermique pour des durées équivalentes de 10000 h (c'est-à-dire le mode de la germination non classique) mais, cela reste à confirmer.

Ainsi, les données obtenues par irradiations aux ions couplées à celles obtenues après vieillissement thermique ont permis une avancée pour la compréhension des évolutions observées aux neutrons vis-à-vis de la décomposition des phases  $\alpha$ - $\alpha'$  et de la ségrégation de Cr aux joints de grains.

D'un point de vue des perspectives, plusieurs axes de recherche peuvent-être proposés dans la continuité de ce travail, dont :

- L'étude du comportement mécanique des joints de grains, afin de connaître l'influence de la ségrégation ou de la déplétion du chrome sur leur résistance mécanique.
- L'étude paramétrique de l'irradiation en faisant notamment varier la température, la dose et le flux afin de mieux comprendre l'influence de ces paramètres sur les mécanismes de démixtion et de ségrégation mis en évidence expérimentalement.
- L'étude du comportement mécanique des matériaux irradiés aux ions, en procédant à des analyses de nano-indentation sur les lames irradiées aux ions.

# ANNEXES

## Annexe 1 : Caractérisations microscopiques

### • Vecteurs de Burgers

La détermination des vecteurs de Burgers s'effectue en étudiant le contraste des dislocations pour différentes conditions de diffraction. Lorsque le produit  $\vec{g} \cdot \vec{b}$  est nul ( $\vec{g}$  est le vecteur de diffraction), la dislocation est invisible (ou présente parfois un contraste très faible). Lorsque  $\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ , la dislocation est visible et présente un contraste. Pour déterminer le vecteur de Burgers, il faut observer le contraste d'une dislocation selon, au moins, trois vecteurs de diffraction non coplanaires. Généralement, dans les structures cubiques centrées (C.C.), on rencontre des dislocations ayant un vecteur de Burgers de type  $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ , et dans une moindre mesure de type  $\langle 100 \rangle$ . Cela peut aider à déterminer le vecteur de Burgers lorsque les conditions de contraste ne sont pas suffisamment claires.

La figure 1 présente un exemple de détermination de vecteurs de Burgers à partir de différentes conditions de diffraction pour trois types de dislocations (indiquées sur la figure par des numéros : 1 en violet, 2 en vert et 3 en bleu) existants dans l'acier ODS F20 (un matériau filé de la composition chimique suivante : Fe-18Cr-1W-0,3Ti-0,3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

- Sur la figure 1a, toutes les dislocations sont visibles, cela signifie que pour les trois dislocations  $\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ . Le vecteur de diffraction dans cette image est  $g = [0-20]$ , ce qui signifie qu'aucune des directions comprise dans le plan (0-20) ne correspond aux vecteurs de Burgers considérés.
- Sur la figure 1b, seule la dislocation 3 est visible. Le vecteur de diffraction est  $g = [-1-10]$  ce qui signifie que la dislocation 3 n'appartient pas au plan (-1-10). Les dislocations 1 et 2 sont éteintes, ce qui conduit à la condition  $x=y$  pour leurs vecteurs de Burgers. Donc, trois vecteurs de Burgers sont possibles :  $[1-1z]$ ,  $[-11z]$  ou  $[00z]$ . Or grâce aux conclusions tirées de la figure 1a, cette troisième possibilité est exclue. Il reste une indétermination pour le z.
- Sur la figure 1c, la dislocation 3 est éteinte, conduisant à la condition  $x=y$  et un vecteur de Burgers possible de type  $[11z]$ .
- Sur le cliché 1d, toutes les dislocations sont visibles, elles n'appartiennent donc pas au plan (200).

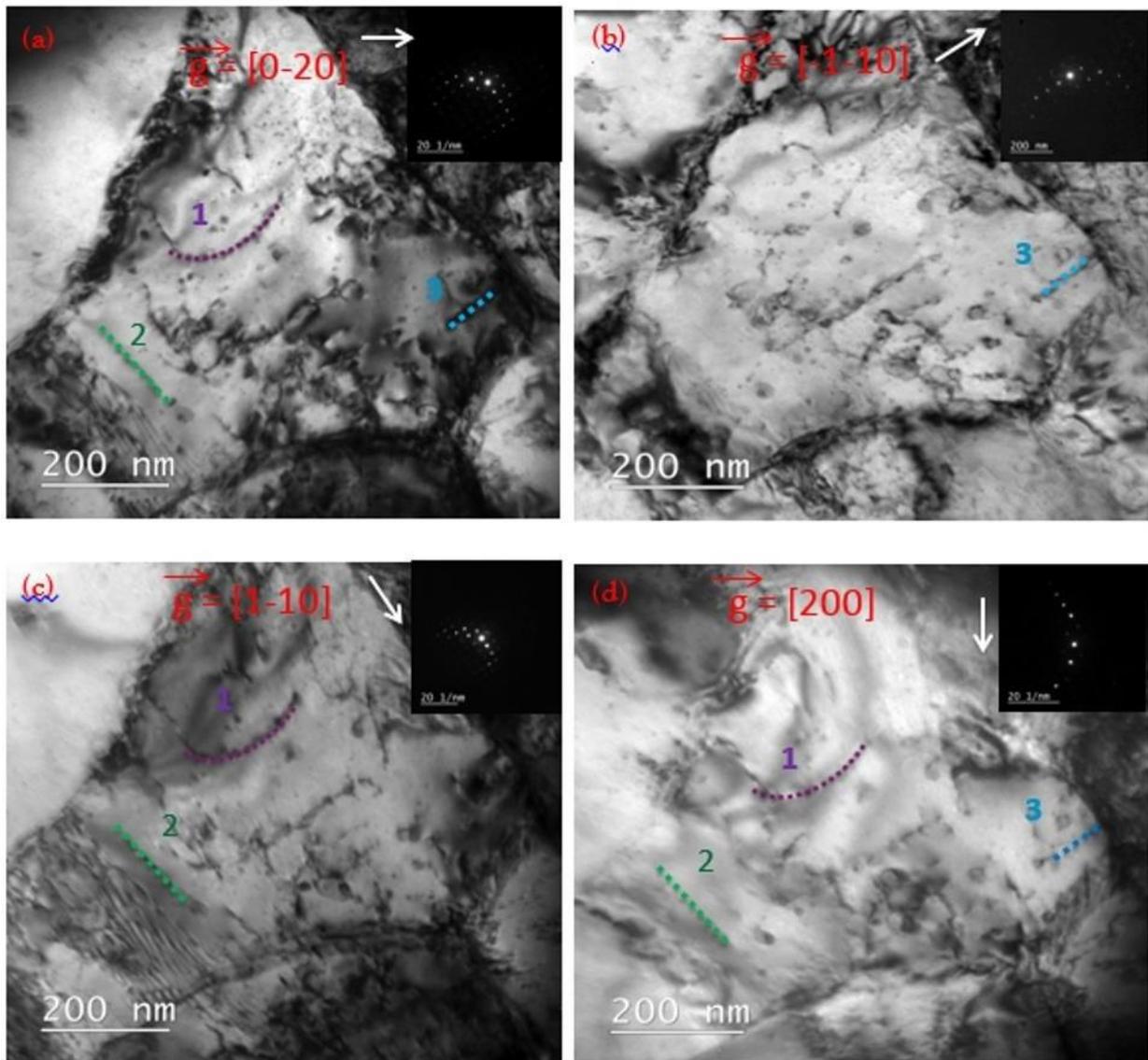


Figure 1 : Différentes conditions de diffraction pour trois types de dislocations dans l'acier ODS F20 à 18% de Cr (proche de l'axe de zone [00-1]).

Pour lever l'indétermination sur la composante z des vecteurs de Burgers, un autre axe de zone a été choisi : [0-1-2] comme la montre la figure 2.

- Sur les clichés 2a et 2b, la dislocation 1 est visible. Elle n'appartient pas, donc à ces plans (1-2-1) et (200).
- Sur le cliché 2c, la dislocation est éteinte. Le vecteur de diffraction est [-1-21]. Une condition est donc  $x=z$ .

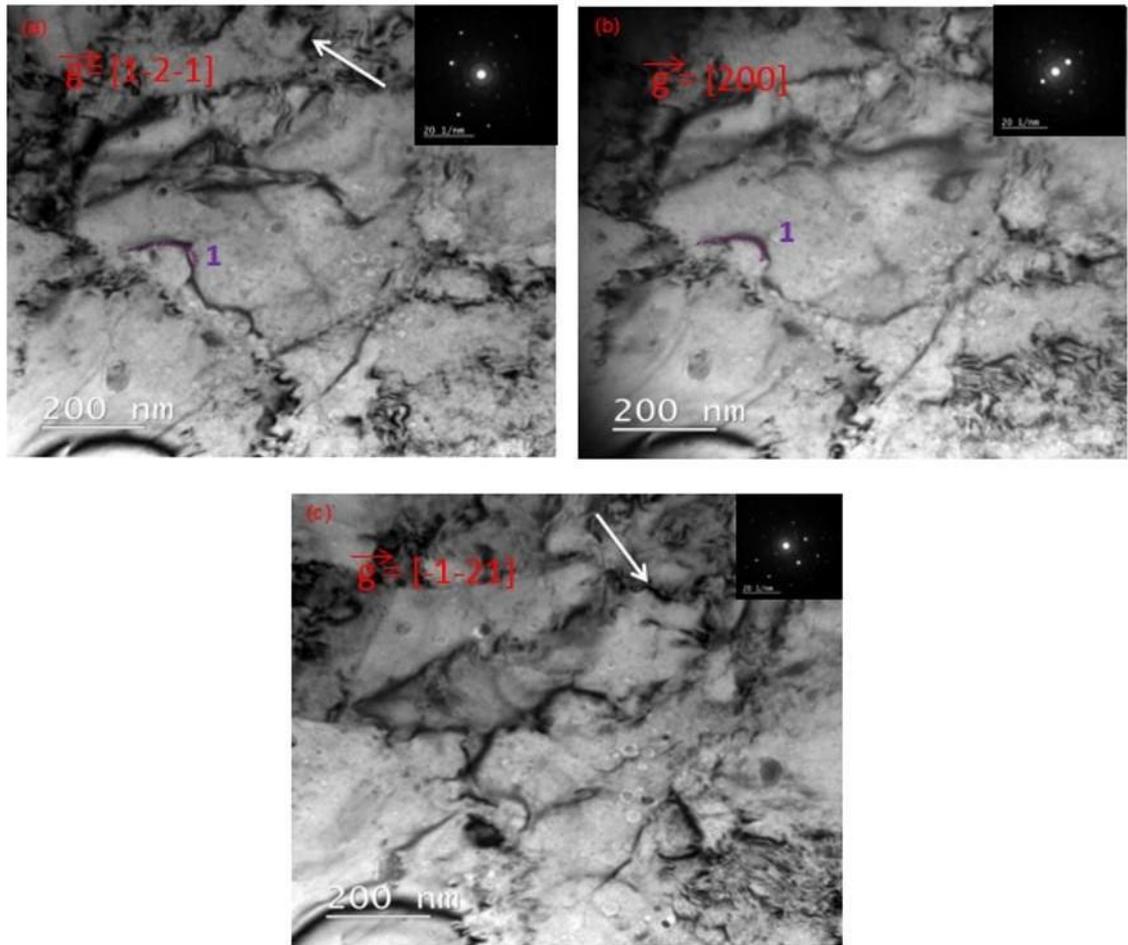


Figure 2 : Différentes conditions de diffraction pour la dislocation 1 dans l'acier ODS F20 à 18% de Cr proche de l'axe de zone [0-1-2].

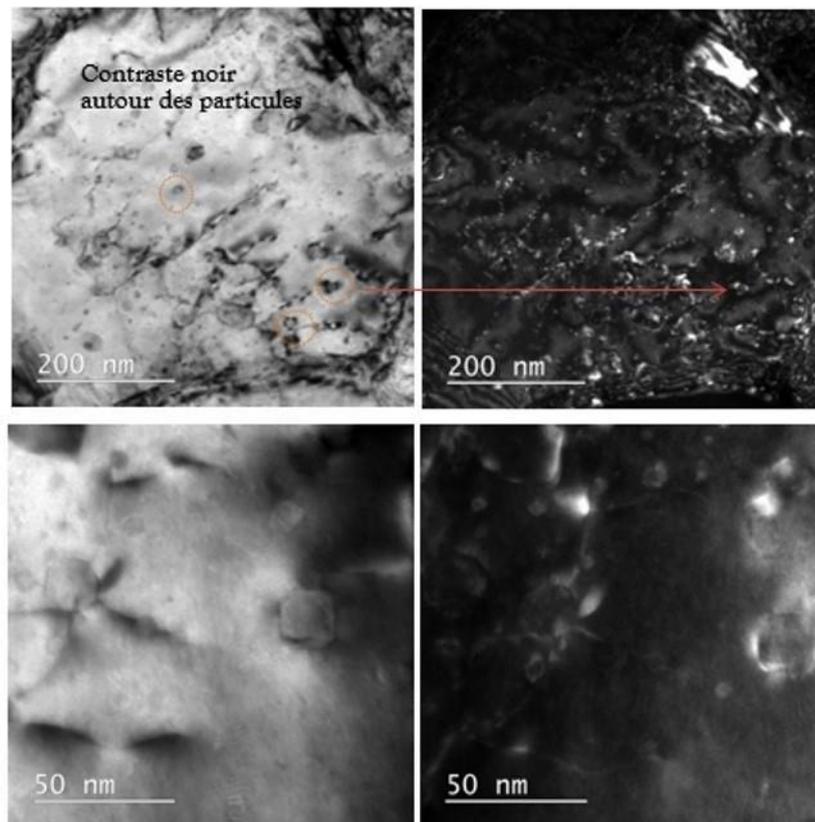
L'ensemble des données est résumé dans le tableau 1 (en gardant dans l'esprit l'hypothèse que dans les structures CC, les dislocations ont un vecteur de Burgers de types  $\langle 111 \rangle$  ou  $\langle 100 \rangle$ ).

Tableau 1 : Critères de visibilité et d’extinction pour les différentes conditions de diffractions, les équations et les vecteurs de Burgers déterminés pour chaque dislocation identifiée.

Dislocations	1	2	3
$\vec{g} = [0-20]$	$\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ , dislocation visible	$\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ , dislocation visible	$\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ , dislocation visible
$\vec{g} = [-1-10]$	$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ , dislocation éteinte	$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ , dislocation éteinte	$\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ , dislocation visible
$\vec{g} = [1-10]$	$\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ , dislocation visible	$\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ , dislocation visible	$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ , dislocation éteinte
$\vec{g} = [200]$	$\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ , dislocation visible	$\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ , dislocation visible	$\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ , dislocation visible
$\vec{g} = [-1-21]$	$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ , dislocation éteinte		
Equations	$x=-y, x=-z, x \neq 0$ et $y \neq 0$	$x=-y, x \neq 0$ et $y \neq 0$	$x=y, x \neq 0$ et $y \neq 0$
Vecteur de Burgers	[1-1-1]	[1-1-1] ou [1-11]	[11-1] ou [111]

- Caractérisation des interfaces précipités\matrice

Les observations en champs clair et en champs sombre par microscopie électronique en transmission (figure 3) de l’acier ODS-18% de Cr (F20) montrent qu’il existe des contrastes noirs autour des particules d’oxydes. Ces particules présentent une morphologie polygonale. De plus, il a été montré dans la thèse de Lescoat que ces nano-oxydes de structure pyrochlore sont semi-cohérents avec la matrice.



**Figure 3 : Mise en évidence de contraste noir autour des particules semi-cohérentes.**

Trois interprétations à ces contrastes sont possibles. Ils sont peut-être dus à la distorsion du réseau induit par les précipités ou à l'accommodation de la déformation élastique par l'introduction de dislocations de misfit à l'interface ou encore à la présence d'une dislocation ancrée sur le précipité.

Les micrographies haute résolution (figure 4) mettent en évidence au moins l'existence de dislocations de misfit à l'interface des nano-renforts donnant naissance aux franges de moiré, ce qui nous permet de conclure sur la nature semi-cohérente avec la matrice. Ces contrastes ont été également observés dans la thèse de Lescoat pour des précipités de tailles grossières ( $d > 5-7$  nm).

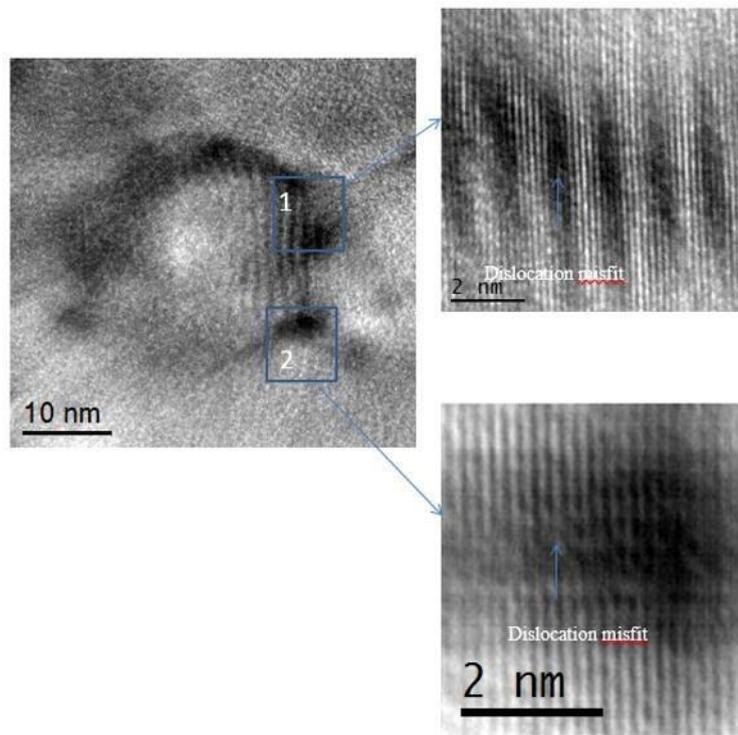


Figure 4 : Mise en évidence de dislocations de misfit à l'interface particule/matrice.

- Interactions dislocations\particules

Des observations MET (figure 5) ont été menées sur une nuance filée ODS-18% de Cr (F20). Nous constatons que les dislocations interagissent fortement avec la précipitation. Lorsqu'elles rencontrent des particules, elles restent ancrées sur celles-ci puis elles se courbent. Ce phénomène a été également observé dans la thèse de Praud dans des aciers ODS à 14% de Cr. Sur aucune de ces images, nous n'avons observé de traces de contournement de type boucle d'Orowan ou de précipité cisailé. Ceci peut être dû aux contrastes qui sont difficiles à interpréter et à la petite taille des précipités.

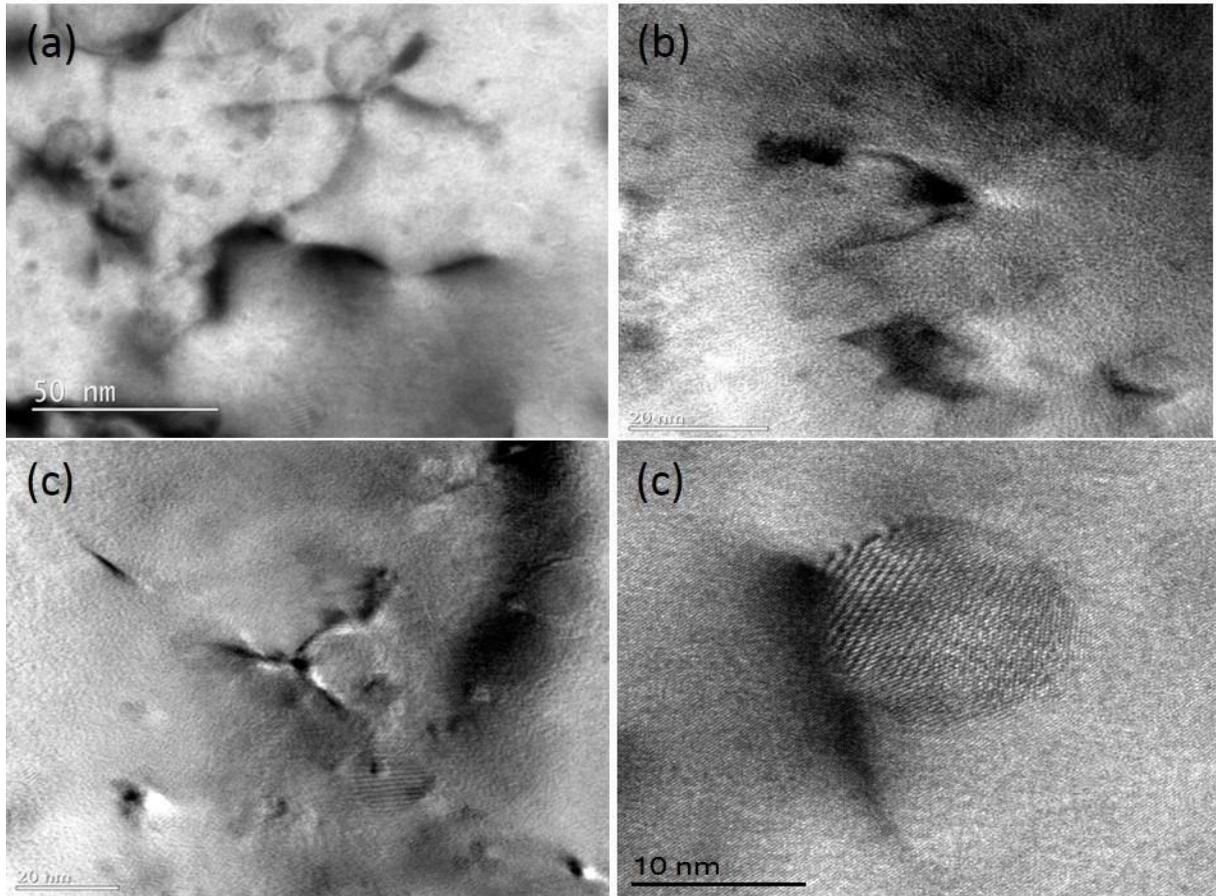
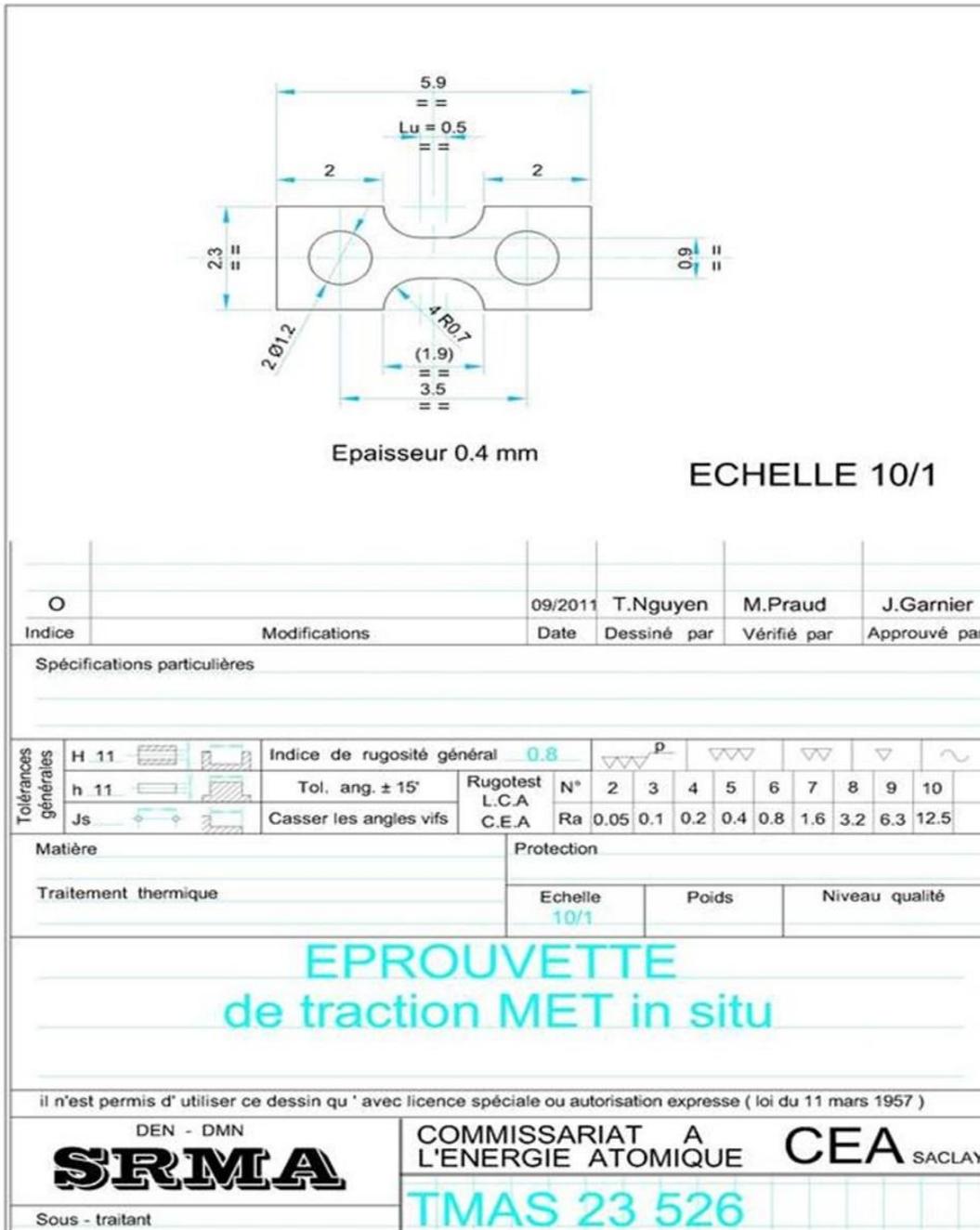


Figure 5 : Observations MET dans l'acier ODS filé à 18% de Cr (F20) de dislocations ancrées sur des particules (a), (b), (c) et (d).

Annexe 2 : Plan des éprouvettes de traction

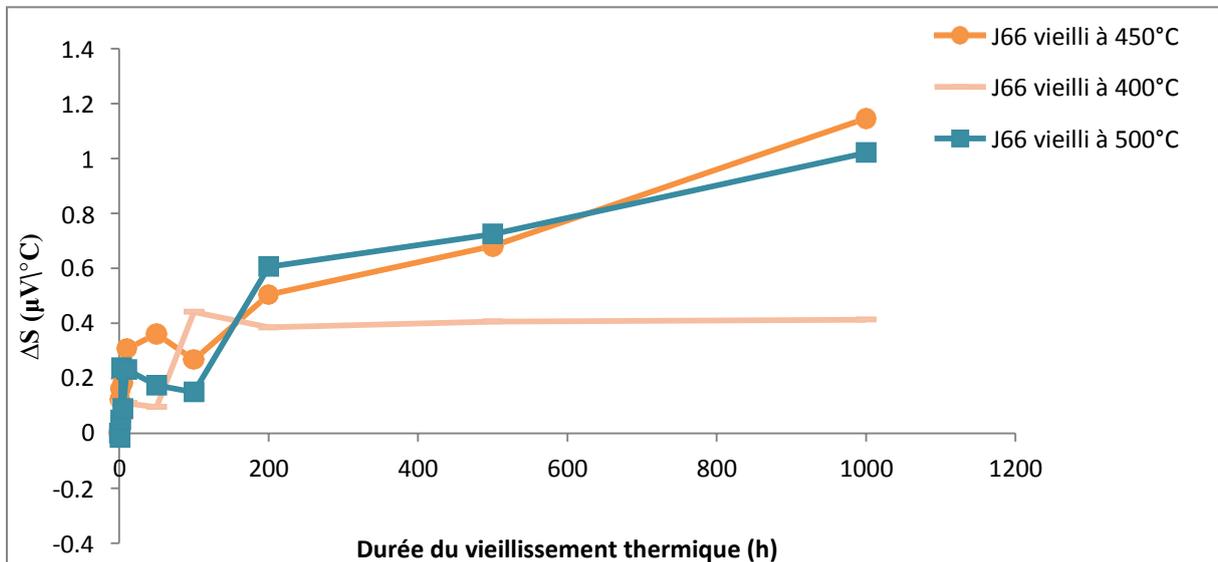


Annexe 3 : Autres nuances étudiées pendant la thèse : Composition chimique et procédés d'élaboration de chaque nuance

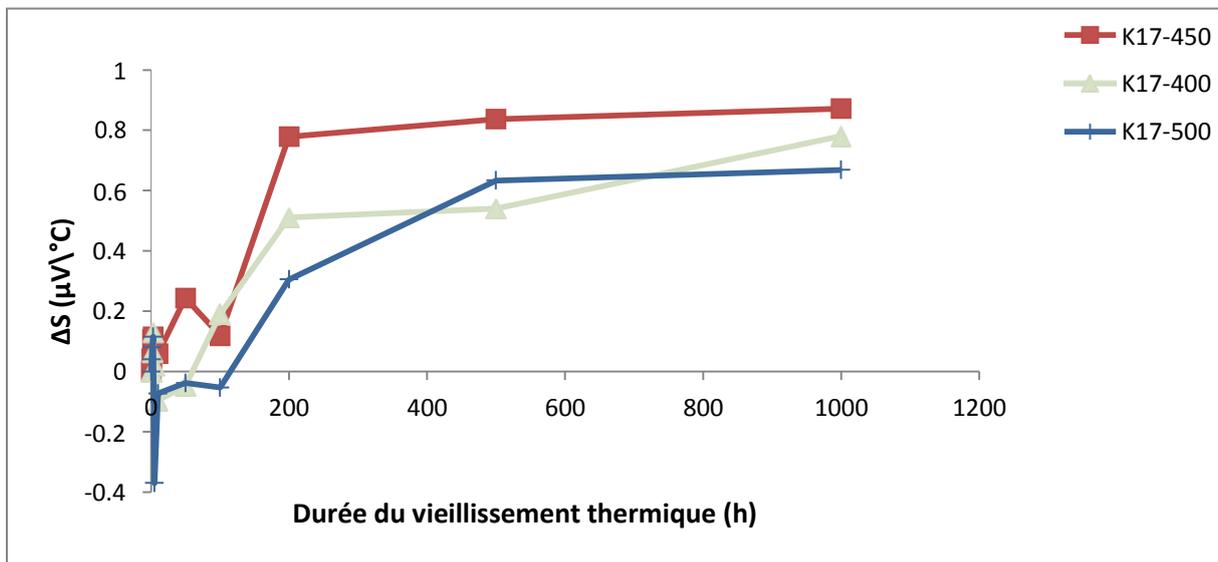
Composition chimique	code SRMA-CEA	Procédé d'élaboration
Fe-18Cr-1W-0,3Ti-0,3MgO	J66 (ou UP17 : code LTMEX)	co-broyage au LTMEX, CIC à 1100°C/2h
Fe-14Cr-1W (contamination <0,05Ti-0,05Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	K06	co-broyage au LTMEX, CIC à 1100°C/2h
Fe-14Cr-1W-0,05Ti-0,05Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K19	co-broyage au LTMEX, CIC 1100°C/2h
Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L24	co-broyage au LTMEX, CIC à 1100°C/2h, 1400°C/1h
Fe-14Cr-1W-0,3Ti	K17	co-broyage au LTMEX, CIC à 1100°C/2h
Fe-14Cr-1W-1Ti-1Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K18	co-broyage au LTMEX, CIC à 1100°C/2h
Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	J56	co-broyage au LTMEX, extrusion à chaud (1100°C), recuit à 1050°C/1h

Annexe 4 : Essais PTE : Evolution de  $\Delta S$  en fonction du temps du vieillissement thermique pour les matériaux (cités dans le tableau ci-dessous (annexe 3)) vieillis à 400, 450 et 500°C

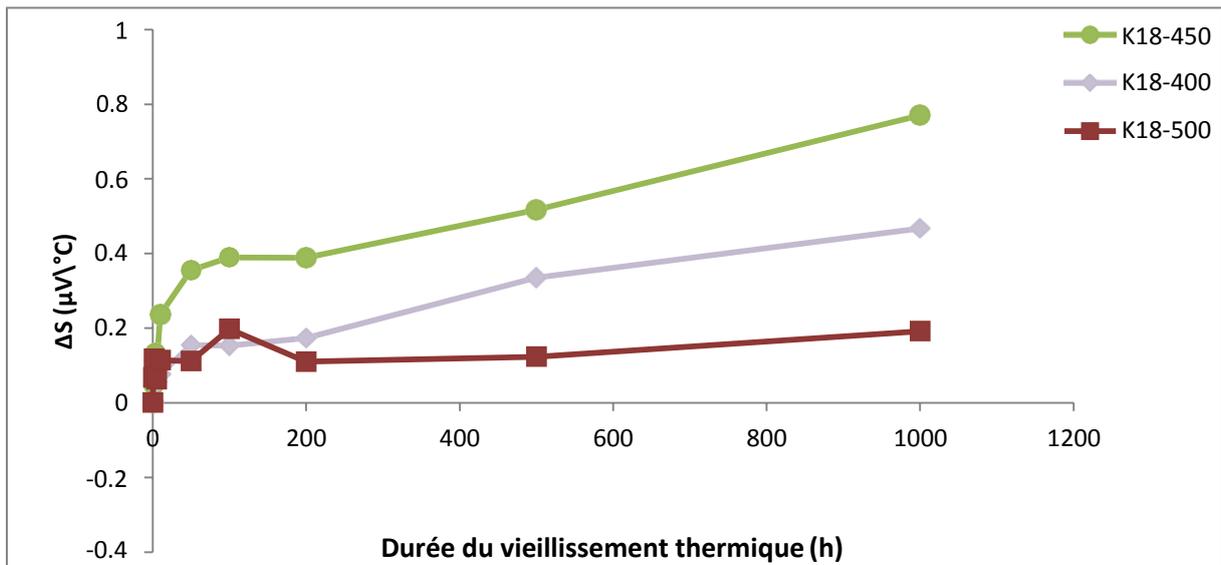
J66



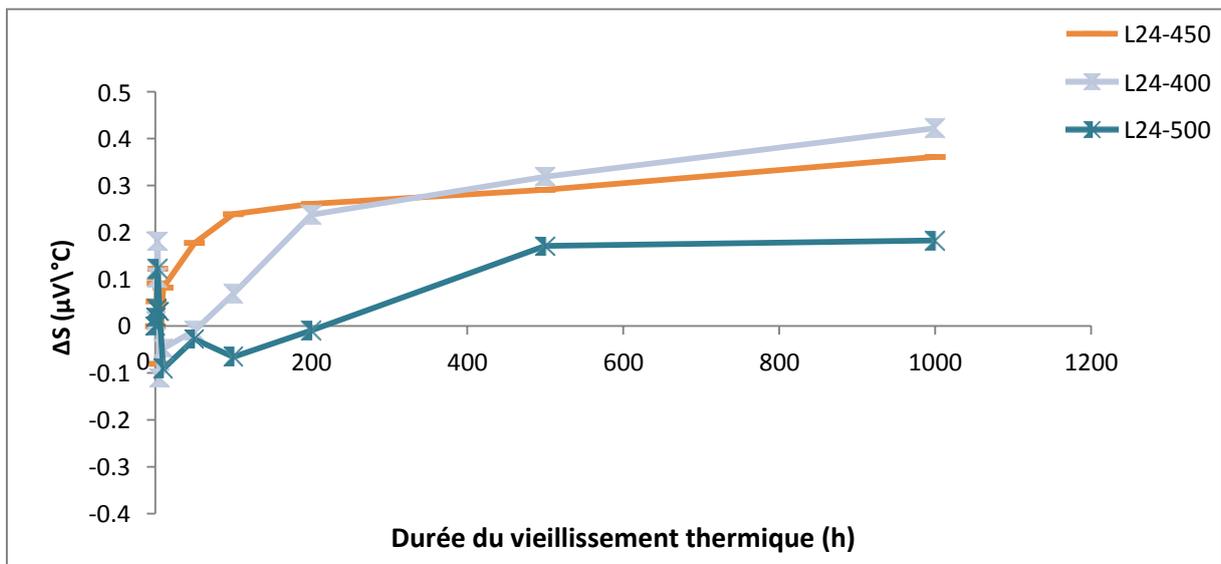
K17



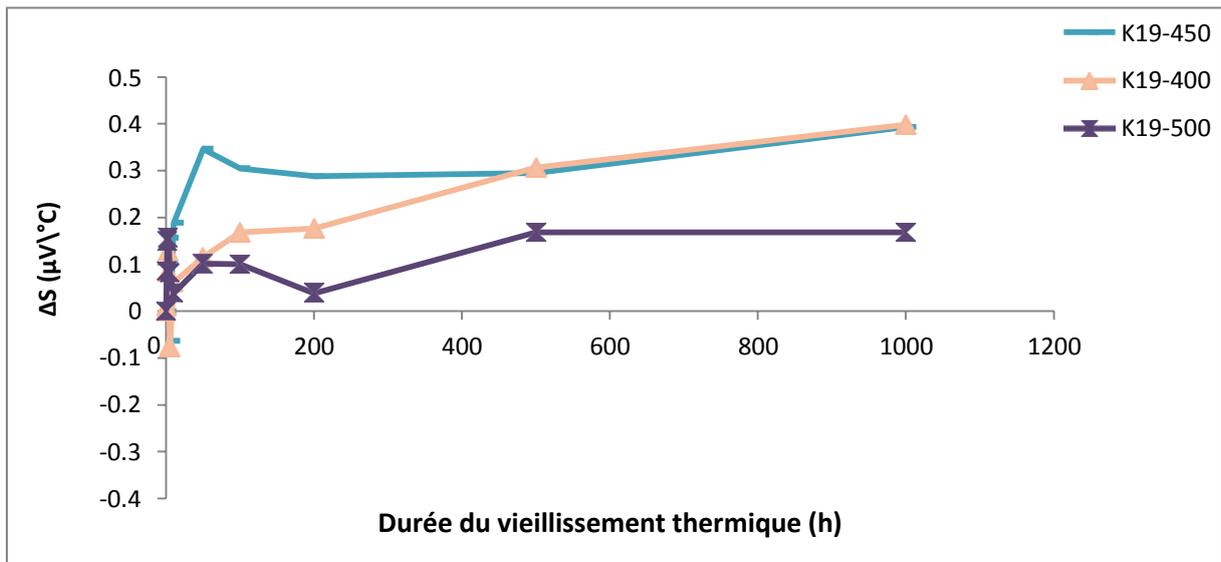
K18



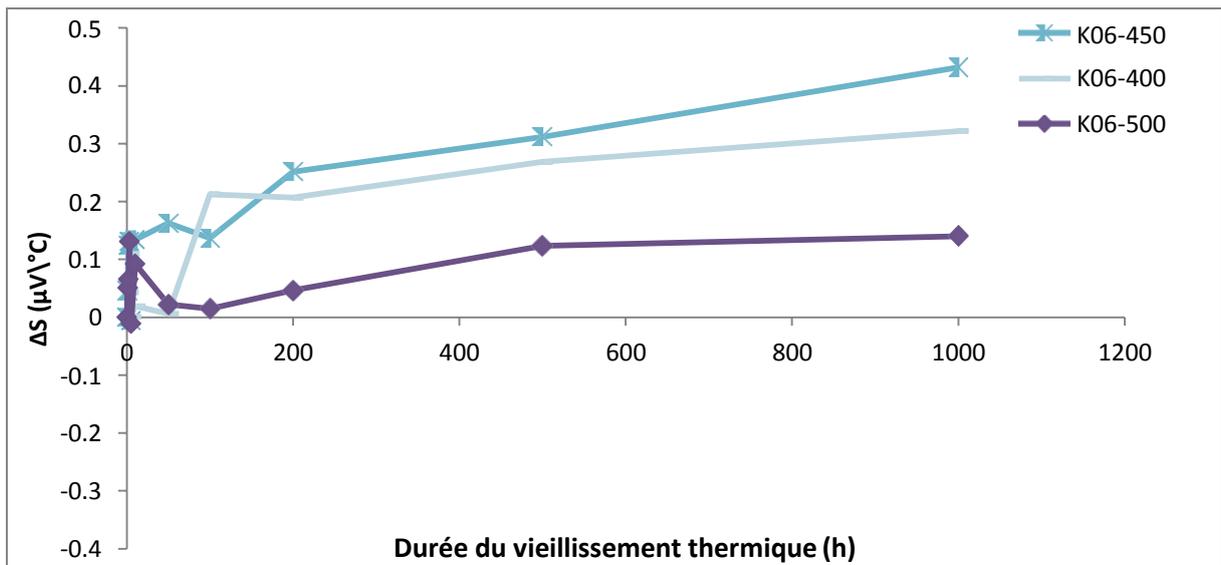
L24



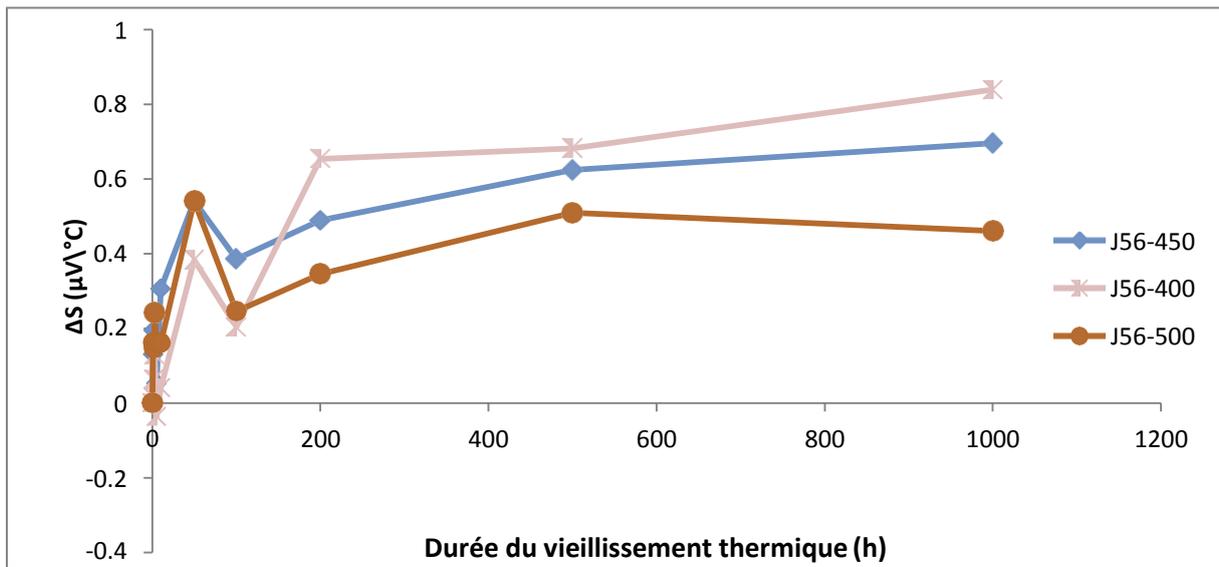
## K19



## K06



J56



**Annexe 5 : Essais DSC : tableau regroupant toutes les caractéristiques de la phase  $\alpha'$  pour les matériaux (cités dans le tableau ci-dessus (annexe 3)) vieillis à 400, 450 et 500°C**

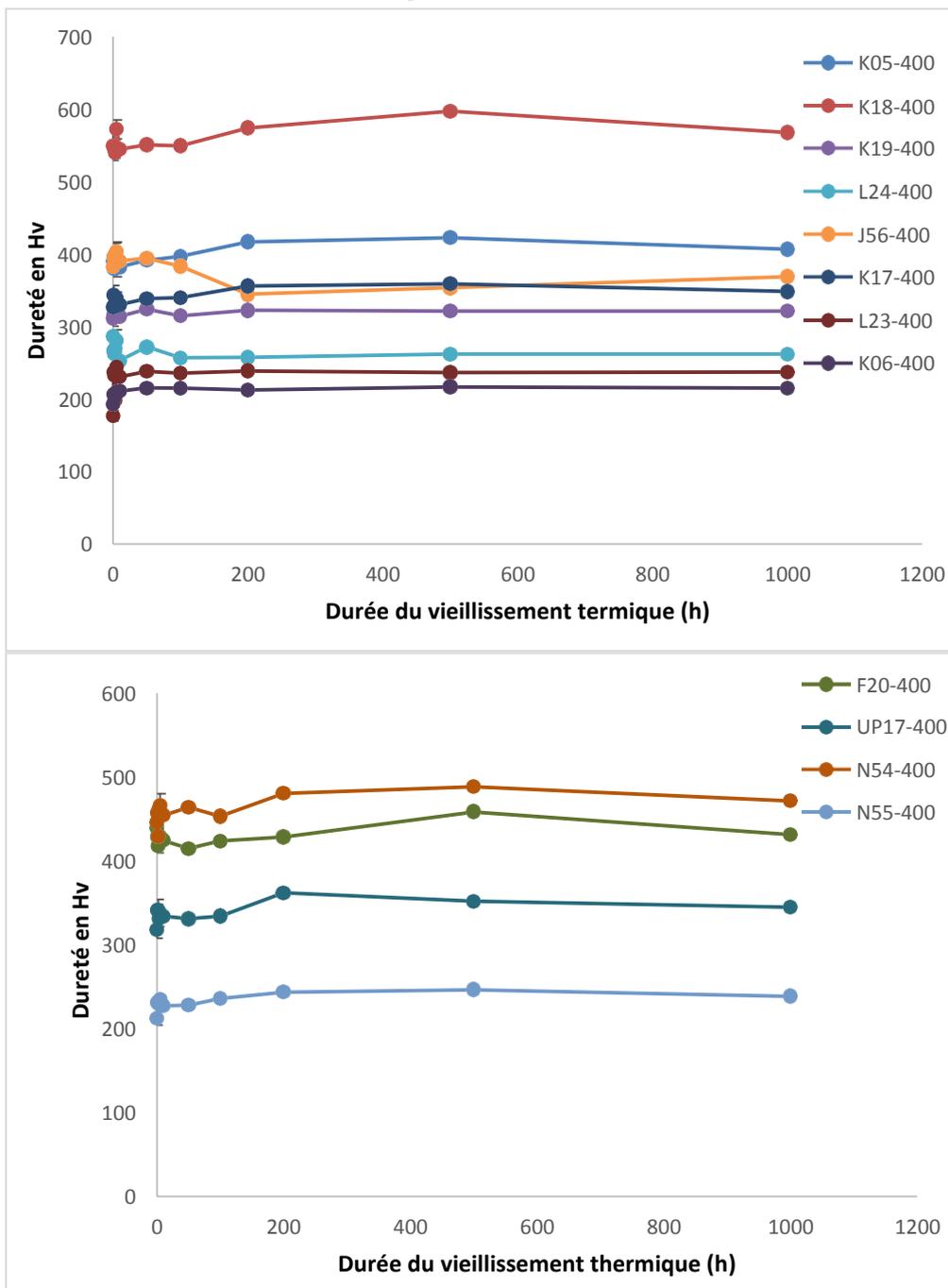
Matériaux	vieillessement thermique	Présence de la phase $\alpha'$	Enthalpie de dissolution (J/g)	Intervalle de température du pic observé (°C)	Température maximale du pic (°C)
K05	400°C-200H	OUI	3,44	[431,6 ; 608]	508,5
K18	400°C-200H	OUI	3,7	[437,7 ; 627,8]	490,9
L26	400°C-200H	NON			
K19	400°C-200H	NON			
L24	400°C-200H	OUI	1,8	[437,4 ; 548,5]	490,8
K17	400°C-200H	OUI	1,65	[434,75 ; 554,6]	487,67
L23	400°C-200H	NON			
K06	400°C-200H	OUI	1,4	[434,8 ; 543,5]	493,1
N54	400°C-200H	OUI	5,18	[390 ; 609]	498,94
N55	400°C-200H	OUI	5,48	[430 ; 594]	506,7
K05	450°C-200H	OUI	3,45	[473 ; 607]	559
K18	450°C-200H	OUI	3,79	[467 ; 604]	554
L26	450°C-200H	NON			
L24	450°C-200H	OUI	3	[450 ; 612]	546,7
K17	450°C-200H	OUI	6,67	[419 ; 618]	550,3
L23	450°C-200H	OUI	2,7	[435 ; 601,6]	522,29
K06	450°C-200H	OUI	2,5	[408 ; 586,8]	520,12
N54	450°C-200H	OUI	10,57	[414,1 ; 644,7]	555,57
N55	450°C-200H	OUI	9,22	[423 ; 604]	554,34
L23	500°C-200H	OUI	0,7	[453,3 ; 591,14]	513,27
K05	500°C-200H	NON			
L26	500°C-200H	NON			
K17	500°C-200H	OUI	8,82	[481 ; 635]	586,5
L24	500°C-200H	NON			
N55	500°C-200H	OUI	9,73	[493 ; 627,7]	589,6
N54	500°C-200H	OUI	8,06	[509 ; 620]	586,5

K05	400°C-1000H	OUI	2,4	[441 ; 546]	497
K05	450°C-1000H	OUI	6,05	[506 ; 622]	578
K05	500°C-1000H	NON			
K18	400°C-500H	oui	3,88	[433 ; 566]	501
K18	400°C-1000H	OUI	3,9	[449 ; 537]	505
K18	450°C-1000H	OUI	7,54	[473 ; 619]	570
K18	500°C-1000H	NON			
L26	400°C-1000H	NON			
L26	450°C-1000H	NON			
L26	500°C-1000H	NON			
k19	400°C-1000H	OUI	2,36	[448 ; 558]	506
k19	450°C-1000H	OUI	1,26	[540 ; 596]	571
k19	500°C-1000H	NON			
L24	450°C-500H	OUI	3,87	[463 ; 615]	559
L24	400°C-1000H	OUI	2,8	[453 ; 562]	520
L24	450°C-1000H	OUI	3,27	[520 ; 619]	571
L24	500°C-1000H	OUI	1,59	[567 ; 657]	611
J56	400°C-1000H	NON			
J56	450°C-1000H	OUI	2,48	[509 ; 595]	561
J56	500°C-1000H	OUI	1,72	[555 ; 640]	602
K17	400°C-1000H	OUI	2,02	[439 ; 542]	488
K17	450°C-1000H	OUI	2,16	[518 ; 600]	563
K17	500°C-1000H	OUI	1,06	[570 ; 637]	607
L23	400°C-1000H	NON			
L23	450°C-1000H	OUI	2,32	[458 ; 571]	518
L23	500°C-1000H	NON			
K06	450°C-500H	NON			
K06	400°C-1000H	OUI	2	[448 ; 550]	509
K06	450°C-1000H	OUI	1,16	[506 ; 587]	558
K06	500°C-1000H	OUI	0,8	[565 ; 628]	607
F20	400°C-1000H	OUI	4,8	[448 ; 579]	511
F20	450°C-1000H	OUI	14	[535 ; 645]	607

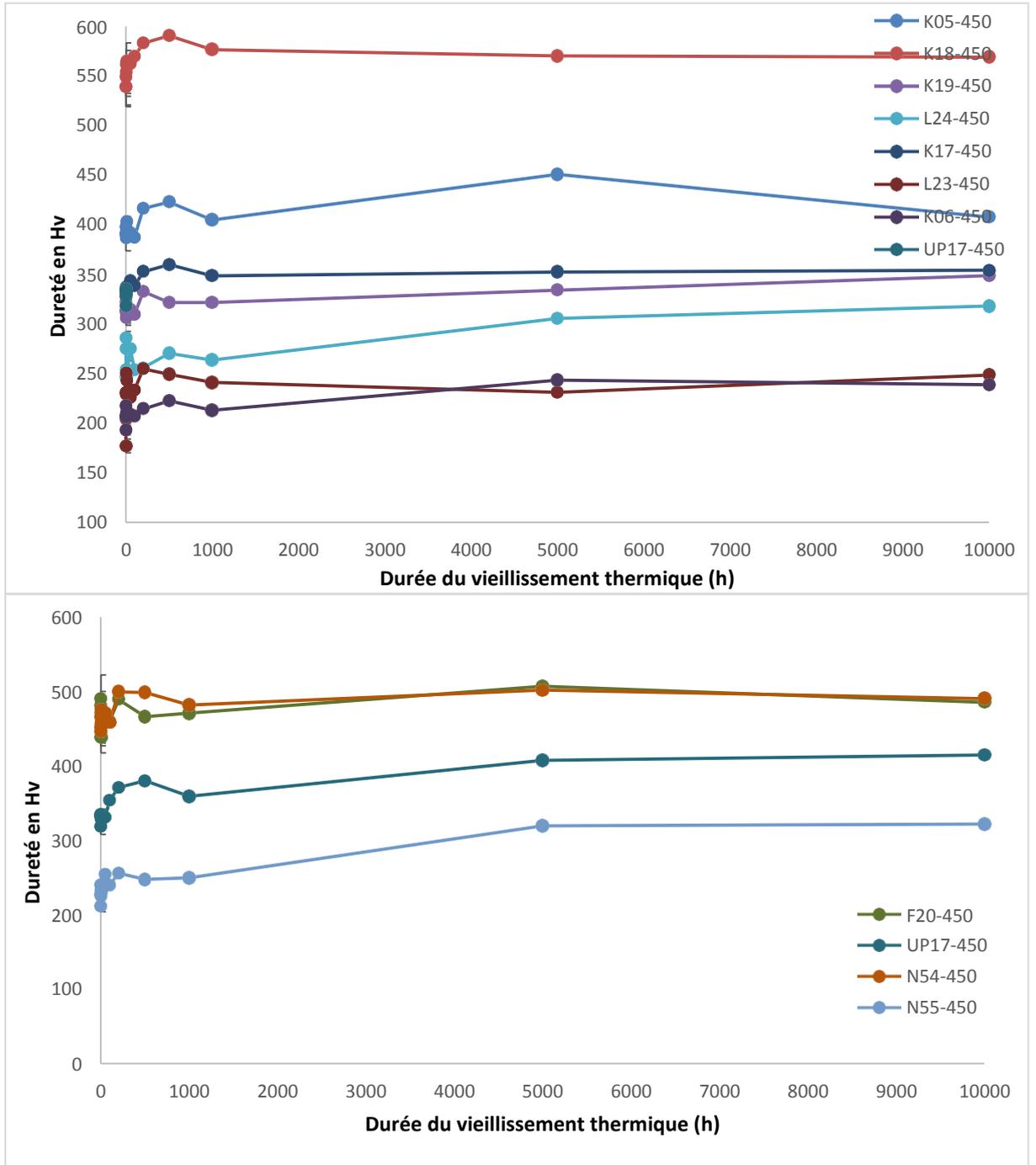
F20	500°C-1000H	OUI	12	[500 ; 608]	565
J66	400°C-1000H	OUI	1,9	[440 ; 548]	502
J66	450°C-1000H	OUI	11,75	[480 ; 607]	559
J66	500°C-1000H	OUI	16	[533 ; 646]	606
N54	400°C-1000H	OUI	3,35	[442 ; 561]	505
N54	450°C-1000H	OUI	11,59	[465 ; 605]	558
N54	500°C-1000H	OUI	15,4	[524 ; 645]	600
N54	450°C-500H	OUI	8,3	[484 ; 595]	555
N54	500°C-500H	OUI	14,11	[526 ; 642]	594
N55	400°C-1000H	OUI	3	[447 ; 561]	500
N55	450°C-1000H	OUI	9,29	[496 ; 600]	559
N55	500°C-1000H	OUI	13,6	[537 ; 631,7]	597
N55	400°C-500H	OUI	3,47	[435 ; 585]	501
N55	500°C-500H	OUI	14,13	[520 ; 620]	628

## Annexe 6 : essais de dureté

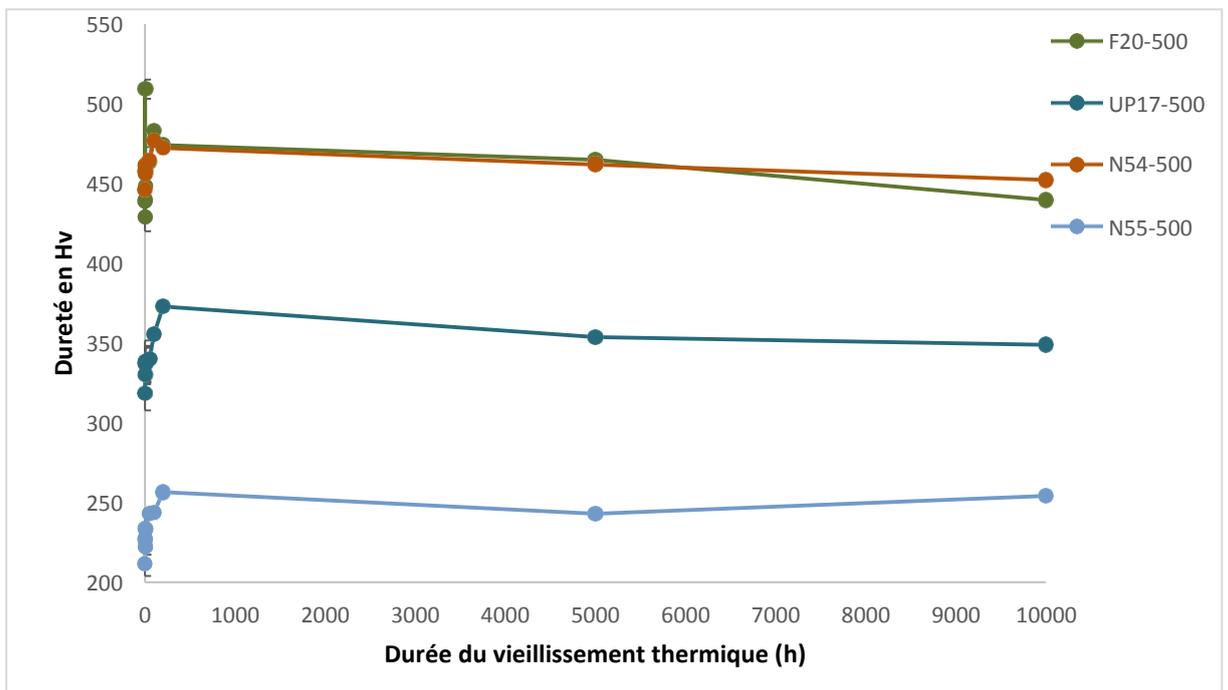
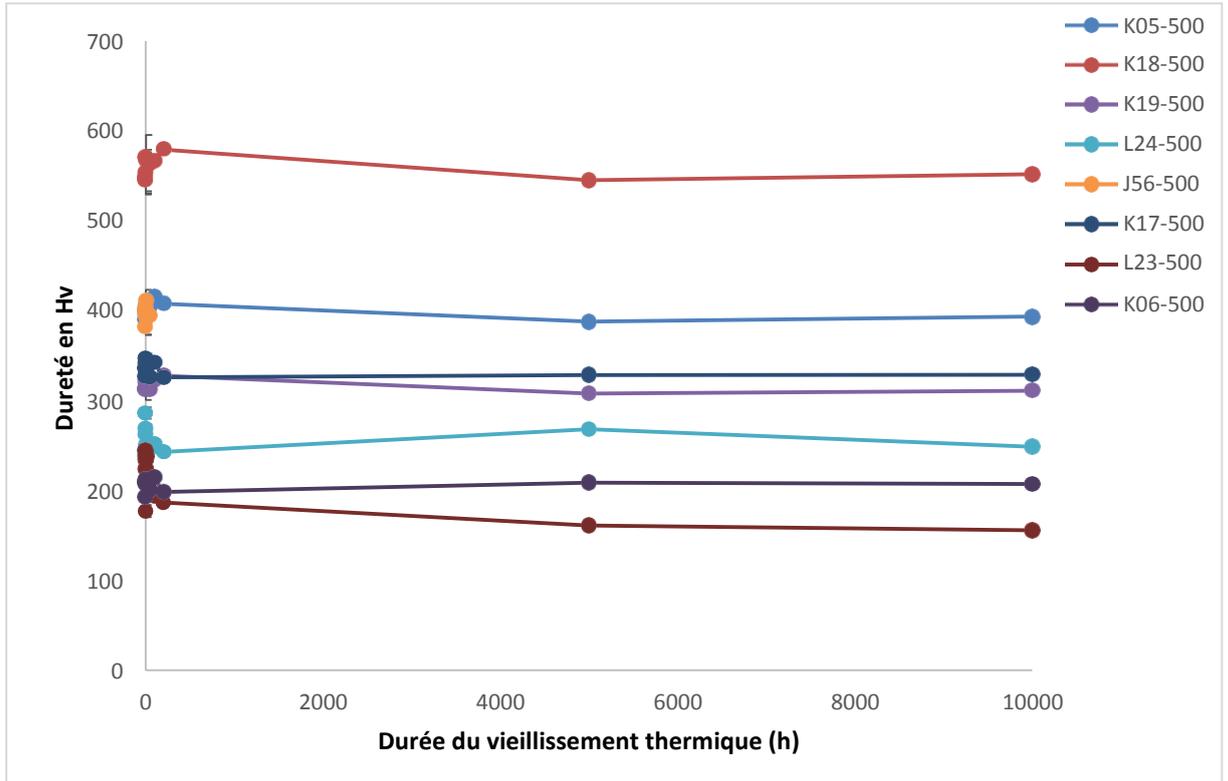
- Evolution de dureté (charge 1 Kg) de toutes les nuances vieilles à 400°C en fonction de la durée du vieillissement thermique



- Evolution de dureté de toutes les nuances vieilliées à 450°C en fonction de la durée du vieillissement thermique



- Evolution de dureté de toutes les nuances vieillées à 500°C en fonction de la durée du vieillissement thermique



Annexe 7 : Bilan des essais de traction réalisés avec une vitesse de  $7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  sur chacune des nuances de l'étude vieillis à 400°C pendant 10000 heures

Matériau	Température (°C)	Rp0,2 (MPa)	Rm (MPa)	Allongement uniforme (%)	Allongement total (%)
N55	20	699,26	797,91	19,2	21,67
N55	400	501,84	595,7	16,76	20,14
N55	500	417,01	476,35	15,39	17,69
N55	600	209,59	246,14	44,25	45,04
K05	20	1061,96	1085,75	0,78	4,08
K05	400	807,46	854,03	8,34	11,16
K05	500	684,99	702,27	10,9	13,02
K05	600	404,94	415,75	16,19	18,36
L26	20	883,17	1005,72	14,86	17,93
L26	400	706,51	795,6	9,81	13,18
L26	500	598,46	660,51	12,95	15,65
L23	20	344,67	548,62	23,99	26,51
L23	400	282,52	451,53	14,81	18,05
L23	500	243,04	446,93	13,12	15,03
L23	600	143,79	202,98	39,97	40,45
N54	20	1296,34	1344,15	0,52	4,93
N54	400	1011,83	1102,21	6	10,02
N54	500	873,94	934,81	5,94	10,16
N54	600	554,95	588,48	11,34	14,35

Annexe 8 : Bilan des essais de traction réalisés avec une vitesse de  $7.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  sur chacune des nuances de l'étude vieillis à 450°C pendant 5000 heures

K05 vieilli à 450°C pendant 5000 h :

Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	At%
20°C	1022,95	1071,2	-0,01	4,8
400°C	989,04	1034,82	4,14	16,97
500°C	834,63	848,72	0,74	18,49
600°C	393,24	407,83	8,58	35,67

K05 vieilli à 500°C-5000 h, puis à 450°C-5000 h :

	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	At%
20°C	1322,31	1378,43	6,96	20,55
400°C	912,51	962,3	4,56	20,06
500°C	834,63	848,72	0,74	18,49
600°C	393,24	407,83	8,58	35,67

K06 vieilli à 450°C-5000 h :

Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	At%
20°C	596,83	799,3	11,97	27,21
400°C	451,23	571,42	8,82	28,86
600°C	196,51	240,97	7,26	61,64

K18 vieilli à 450°C-5000 h :

Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	At%
20°C	1151,3	1217,2	-0,07	4,94
400°C	1363,8	1450,52	0,8	7,31
500°C	880,3	905,8	0,35	0,69
600°C	370,51	589,8	0,69	21,7

K18 vieilli à 500°C-5000 h, puis vieilli à 450°C-5000 h :

Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	At%
20°C	1077,34	1155,69	-0,14	4,97
400°C	1365,17	1436,37	1,46	10,46
500°C	850,39	900,8	1,2	6,64

L24 vieilli à 450°C-5000 h :

Température	Rp 0,2%	Rm (MPa)	Ag%	At%
20°C	632,6	788,97	8,76	22,53
400°C	500,8	604,52	6,76	18,13
500°C	450,3	532,8	10,35	20,69
600°C	370,51	430,8	15,69	26,7

L26 vieilli à 450°C-5000 h :

Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	At%
20°C	820,12	976,15	8,05	18,84
400°C	712,8	802,19	6,15	15,24
500°C	313,41	620,91	3,73	16,66
600°C	404,7	464	7,69	31,27

N54 vieilli à 450°C-5000 h :

Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	At%
20°C	1005,55	1066,97	-0,05	4,75
400°C	1177,1	1264,78	2,88	10
500°C	980,51	1017,8	1,62	11,97
600°C	541,04	564,82	1,93	17,67

N55 vieilli à 450°C-5000 h :

Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	At%
20°C	759,01	859,29	8,6	14,61
400°C	673,1	753,2	6,25	17,62
500°C	600,47	637,96	3,32	5,09
600°C	211,38	46,81	6,57	39,45

**Annexe 9 : Bilan des essais de traction réalisés avec une vitesse de  $7.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  sur chacune des nuances de l'étude vieillis à 450°C et à 500°C pendant 10000 heures**

**F20 450°C pendant 10000 h :**

Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	At%
20°C	1595,54	1660,66	1,7	4,1
400°C	1318,69	1356,13	1,1	4,9

**J66 vieilli à 450°C et à 500°C pendant 10000 h :**

Traitement thermique	Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	A%
450°C-10000h	20°C	1078,88	1163,87	6,28	14,27
500°C-10000h	20°C	893,04	987,45	6,98	16,19
450°C-10000h	400°C	983,44	1023,4	2,76	9,85
500°C-10000h	400°C	711,1	794,25	5,29	13,43
450°C-10000h	500°C	822,16	860,1	0,82	19,53
500°C-10000h	500°C	617,43	666,25	2,42	18,86
450°C-10000h	600°C	342,82	382,58	1,84	31,41

**N54 vieilli à 450°C et à 500°C pendant 10000 h :**

traitement thermique	Température (°C)	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	A%
450°C-10000H	20	1403,47	1461,15	1,25	1,27
500°C-10000H	20	1271,48	1345,21	3,7	5,5
450°C-10000H	400	1188,09	1225,88	2,58	5,81
500°C-10000H	400	941,69	1018,27	3,78	3,78
450°C-10000H	500	984,86	1033,51	1,45	7,34
500°C-10000H	500	788,12	845,7	2,26	13,27
450°C-10000H	600	552,96	589,02	2,62	13,81
500°C-10000H	600	527,05	534,84	2,49	10,34

**N54 vieilli à 500°C-5000 h puis à 450°C pendant 5000 h :**

traitement thermique	Température (°C)	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	A%
500°C-5000H.450°C-5000H	20	1411,27	1445,88	0,57	0,59
500°C-5000H.450°C-5000H	400	1168,78	1242,03	2,45	6,28
500°C-5000H.450°C-5000H	500	987,53	1035,37	1,53	3,97
500°C-5000H.450°C-5000H	600	643,62	668,39	1,13	10,58

N55 vieilli à 450°C et à 500°C pendant 10000 h :

traitement thermique	Température (°C)	Rp0,2%		Rm (MPa)	Ag%	A%
450°C-10000h	20	927,92		1029,9	7,99	22,69
500°C-10000h	20	627,81		801,34	10,15	21,41
450°C-10000h	400	709,34		796,64	6,41	13,97
500°C-10000h	400	483,51		585,73	7,16	17,59
450°C-10000h	500	620,1		654,04	4,13	19,62
500°C-10000h	500	440,81		449,99	2,79	16,77
450°C-10000h	600	184,96		244,78	8,71	37,43
500°C-10000h	600	236,15		261,83	4,98	40,38

N55 vieilli à 500°C-5000 h puis à 450°C pendant 5000 h :

traitement thermique	Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	A%
500°C-5000H-450°C-5000H	20	827,85	921,69	8,03	22,67
500°C-5000H-450°C-5000H	400	760,03	838,02	4,98	11,31
500°C-5000H-450°C-5000H	500	187,2	191,73	2,14	15,55
500°C-5000H-450°C-5000H	600	221,57	250,63	4,22	34,29

K05 vieilli à 500°C pendant 10000 h :

Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	A%
20°C	1154,43	1222,68	7,11	16,93
400°C	781,22	847,35	5,4	16,3
500°C	659,75	688,53	4,55	17,78

K06 vieilli à 450°C et à 500°C pendant 10000 h :

Traitement thermique	Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	A%
450°C-10000h	20°C	614,76	722,7	5,0	5,32
500°C-10000h	20°C	580,09	641,34	9,8	23,3
450°C-10000h	400°C	515,67	623,98	4,43	4,4
500°C-10000h	400°C	346,68	499,31	10,57	25,53
450°C-10000h	500°C	434,76	485,44	5,7	28,35
500°C-10000h	500°C	294,66	405,45	10,31	38,55

**K17 vieilli à 450°C et à 500°C pendant 10000 h :**

traitement thermique	Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	A%
450°C-10000H	20°C	932,6	1021,32	7,77	10,26
500°C-10000H	20°C	894,18	1024,33	8,71	16,69
450°C-10000H	400°C	718,12	814,68	5,22	13,85
500°C-10000H	400°C	578,79	715,84	7,11	13,92
450°C-10000H	500°C	386,02	429,42	5,5	19,07
500°C-10000H	500°C	511,69	623,91	5,99	15,33
450°C-10000H	600°C	389,18	422,67	5,6	29,17
500°C-10000H	600°C	407,89	426,98	3,14	28,01

**K18 vieilli à 450°C et à 500°C pendant 10000 h :**

traitement thermique	Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	A%
450°C-10000H	20°C	740,72	818,89	-0,14	3,74
500°C-10000H	20°C	1656,88	1657,74	0,2	6,84
450°C-10000H	400°C	1235,07	1342,12	0,78	5,46
500°C-10000H	400°C	1307,61	1335,57	1,26	3,14
450°C-10000H	500°C	908,6	943,01	-0,01	5,93
500°C-10000H	500°C	931,77	622,47	0,84	1,37
500°C-10000H	600°C	592,7	422,67	5,6	12,65

**K19 vieilli à 450°C et à 500°C pendant 10000 h :**

traitement thermique	Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	A%
450°C-10000H	20°C	928,74	988,51	6,69	13,14
500°C-10000H	20°C	805,18	921,1	8,24	17,08
450°C-10000H	400°C	791,13	850,91	5,61	15,33
500°C-10000H	400°C	628,95	704,27	6,47	16,26
450°C-10000H	500°C	655,99	621,38	2,78	17,8
500°C-10000H	500°C	556,25	621,38	5,52	21,99

**L24 vieilli à 450°C et à 500°C pendant 10000 h :**

Traitement thermique	Température	Rp0,2%	Rm (MPa)	Ag%	A%
450°C-10000H	20°C	938,35	1036,73	7,36	17,33
500°C-10000H	20°C	623,28	817,08	9	20,29
450°C-10000H	400°C	666,17	732,41	4,96	11,73
500°C-10000H	400°C	535,54	732,41	3,94	15,98
450°C-10000H	500°C	443,23	446,28	1,83	11,19
500°C-10000H	500°C	335,91	382,76	6,22	25,9
450°C-10000H	600°C	283,49	331,97	7,59	22,73
500°C-10000H	600°C	331,68	334,63	2,68	28,19