

**Élaboration d'aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened)
par fabrication additive laser et cold spray :
Compréhension des relations procédés – microstructures**

**Thèse de doctorat de l'Université de Lille
Milieux denses, matériaux et composants (DS2)**

École doctorale n°104 :
Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE).
Filière : Molécules et Matière Condensée (MMC).

Soutenue à Paris-Saclay, le 02/03/2022, par
Lucas AUTONES

Composition du Jury :

Michel PEREZ, Professeur, Université de Lyon	Rapporteur (Président)
Manuel FRANCOIS, Professeur, Université de technologie de Troyes	Rapporteur
Brigitte BACROIX, Directrice de Recherche, Université Sorbonne Paris Nord	Examineur
Julien ZOLLINGER, Maître de conférences HDR, Université de Lorraine	Examineur
Flore VILLARET, Docteure, EDF – Les Renardières	Examineur
Alexandre LEGRIS, Professeur, Université de Lille	Directeur de thèse
Pascal AUBRY, Directeur de recherche, CEA Paris-Saclay	Encadrant CEA
Yann DE CARLAN, Docteur, CEA Paris-Saclay	Encadrant CEA

*« La patience est un arbre dont la racine est amère
et le fruit est doux »*

Proverbe Persan
Aussi dans Revoir un printemps, IAM

*« Le Graal, c'est une vraie saloperie, méfiez-vous. Un jour c'est un vase, une
semaine après une pierre incandescente. [...] Incandescente, c'est : qui peut
accaparer des objets sans resurgir sur autrui. »*

Perceval aux jeunes chevaliers, Kaamelott, Livre III, Les suppléants

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Manuel François et Michel Perez pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur suis très reconnaissant du temps qu'ils ont consacré à ce manuscrit, de la lecture approfondie et critique détaillée qu'ils ont effectué. J'adresse aussi mes sincères remerciements à tous les autres membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail : Brigitte Bacroix, Julien Zollinger et Flore Villaret.

Je souhaite ensuite remercier ardemment mon directeur de thèse, Alexandre Legris. Il a toujours partagé généreusement son expertise scientifique en me faisant confiance, en m'accordant une grande liberté et en m'accompagnant toujours avec bienveillance.

J'ai conscience d'avoir bénéficié de moyens très favorables pour mener à bien mes travaux, notamment grâce aux divers laboratoires du CEA. A ce titre, je tiens à remercier Philippe Chapelot et Laurence Portier pour m'avoir accueilli au SRMA. Je remercie particulièrement Jean Henry pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans de bonnes conditions au LA2M. Je remercie aussi Lionel Gosmain et Hicham Maskrot pour m'avoir permis d'utiliser les équipements de fabrication additive du LISL. Enfin, j'ai eu l'immense honneur et le plaisir de contribuer au passionnant projet européen sur la fusion nucléaire. Je remercie pour cela Julien Aubert, Chef de Projet des activités Fusion à la DES, ainsi que les responsables du groupe EUROfusion – WPMAT : Gerald Pintsuk et encore une fois Jean Henry !

Je voudrais remercier chaleureusement mes deux topissimes encadrants CEA qui, on peut le dire, font bien la paire.

A Pascal Aubry, le violoniste globe-trotter, j'exprime mes sincères remerciements pour toute son aide et tout le temps qu'il m'a consacré autour de la fabrication additive. Son expertise a été précieuse, et sa culture scientifique sans fin donne toujours lieu à ces discussions passionnantes qui font durer les pauses café.

A Yann de Carlan, le trompettiste boeingophobe, je dis toute ma reconnaissance pour m'avoir embarqué dans cette belle aventure qui m'a tant fait grandir scientifiquement et humainement. Sans sa franchise, son inébranlable optimisme, sa bonne humeur permanente, et sa passion contagieuse pour les ODS et le nucléaire, entre autres, mon enthousiasme pour cette thèse aurait probablement été moindre. J'espère que nous aurons encore l'occasion de manier marlouteries et traquinards ;). Encore merci pour tout.

J'aimerai maintenant remercier toutes celles et ceux avec qui j'ai eu la chance de travailler ou de partager mon quotidien au CEA.

Tout d'abord au LA2M, un grand merci à Amélie Gangloff et Elodie Rouesne qui m'ont formé au MEB, à l'EBSD, et qui m'ont apporté, avec Véronique Rabeau, leur précieuse expérience pour la préparation d'échantillon et pour la métallographie. Je remercie également Stéphane Urvoy pour son aide avec la microdureté, Thomas Guilbert pour son aide avec les traitements thermiques, Thierry Vandenberghe et Benoit Arnal pour leur aide concernant la préparation minutieuse de lames minces, Raphaëlle Guillou pour tous mes besoins informatiques (et pour les restes de sushis ☺), Karine Belin pour m'avoir grandement facilité la vie avec toutes les formalités administratives pendant ces 3 ans. Je remercie aussi tout particulièrement Joel Ribis, alias « Jojo le sniper de nano » avec qui nous avons réalisé de belles observations en microscopie électronique en transmission, et ce malgré des échantillons et un karma qui n'étaient pas toujours un cadeau. Enfin, j'associe bien sûr à ces remerciements tous les autres membres du laboratoire ou du Bât 453, qui ont aussi contribué à rendre mon quotidien agréable à travers les repas, les pauses, les blagues, les courses de bateaux, les discussions de

couloir, et quelques activités extra-professionnelles. Merci donc à France, Caroline, Isabelle, Olivier, Jean-Christophe, Marion, Dominique, Arnaud, Joel M, Fabien, Guillaume, Lionel et tous les autres.

Au LC2M, mes remerciements vont aussi Elodie Pons, Jean-Luc Flamment et Louis Ziolk pour leur aide concernant la réalisation et le dépouillement des essais mécaniques. Je remercie également Jérôme Garnier pour toutes nos discussions occasionnelles et passionnantes concernant l'avenir de notre belle planète bleue, mais surtout pour son engagement sur cette problématique au sein du CEA et en dehors.

Au LTME_x, je remercie Eric Bouaravong et Nicolas Lochet pour m'avoir formé aux équipements de manipulation et de caractérisation des poudres ainsi qu'aux installations de mesure de densité. Je remercie aussi Denis Sornin pour tous nos échanges sur les ODS et pour m'avoir montré l'impressionnante presse à filer en fonctionnement.

Au LISL, je remercie Fernando Lomello pour nous avoir aidé à contourner les quelques caprices de la machine SLM.

Pour les éprouvantes, mais Ô combien utiles expériences de diffusion aux petits angles, je remercie profondément Marie-Hélène Mathon, Pascal Jegou, Alexis Chennevières (neutrons) et Olivier Taché (rayons-X).

Je remercie l'équipe du LPTH du CEA le Ripault pour leur accueil et leur aide si précieuse, Erick Meillot, Aurélie Quet, Raphael Maestracci, et Samuel Lett. Ils ont réussi à produire mes premiers échantillons cold spray et m'ont énormément appris sur les bases de cette technique.

Je n'oublie pas non plus toutes les personnes extérieures au CEA qui m'ont aussi beaucoup aidé dans mes travaux. Au centre EDF des renardières, un grand merci à Gilles Rolland et Thomas Girard pour cette projection cold spray d'ODS que nous attendions tant et qui a été tellement bienvenue. Au laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon, merci à Xavier Boulnat pour nos petites collaborations bien intéressantes sur le SPS et le robocasting. Merci à Nerea Ordas et à CEIT pour nous avoir fourni les poudres STARS, et plus généralement aux autres membres d'EUROfusion avec qui j'ai beaucoup aimé échanger : Athina Puype, Simon Bonk, Giacomo Aiello, et tous les autres.

Un doctorant n'est jamais rien sans ses acolytes de voyage, et je tiens à remercier tous les autres thésards, ou « Artistes », du nom de notre QG établi à Massy, avec qui j'ai parcouru ce chemin.

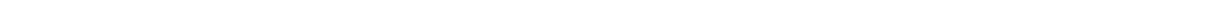
La sempiternelle team de Carlan pour commencer, avec les vétérans Adrien V, Flore, et Anthony, la désormais confirmée charnière Freddy – Martin, suivie de la première ligne incarnée par Emma, Hadrien, et Adrien. Une équipe digne d'un grand chelem ! Ensuite, merci à Elodie, Gautier, Amal, Quentin, et au MasterSAS Gabriel, les anciens qui nous ont fait la trace. Merci à Anna, Nargisse, et Romain B, mes camarades de cordée lors de ce délicat virage Covid. Enfin, merci et bon courage à JB, Azza, Paul, Charles-Lim, Romain M et tous les nouveaux qui ont commencé à gravir la pente. Je tiens aussi à remercier particulièrement mes deux stagiaires, Armand et Hadrien, qui m'ont fait découvrir les joies de l'encadrement. Merci également à Naoko, Céline, puis Emma (encore elle !) pour m'avoir supporté à tour de rôle dans le Bureau – Péage 2B.

Et bien sûr le meilleur pour la fin, ceux qui m'ont permis de transformer le Mordor en une véritable petite Comté (ou presque !).

Mes indispensables copains d'enfance, le gang de TNF city. Petite mention spéciale à Lolo, Lecoer, Toto, Cam's et Hugo pour ces nombreuses aventures partagées en région parisienne, mais aussi à ma Apo et tous les autres, toujours présents quand on rentre au bercail.

Mes éternelles potes de la conv' « les gens très chaud (à chaque fois) de Paris », qui m'ont permis d'avoir une vie sociale bien épanouie. Sans oublier ceux faisant partie de cette même bande incroyable depuis Phelma, éparpillés entre Lorient, Grenoble, Sallanches, Lyon, Roanne, Nantes, et autres mais toujours prêt à se retrouver plusieurs week-end dans l'année.

Pour finir, un grand merci à ma famille, les Surier, les Autones, les Alcouffes, les Couturier et mes grand-mères. Surtout, un immense merci à mes petits frères, à mes parents, qui me soutiennent depuis toujours, et grâce à qui j'ai tout pour être heureux.



Sommaire

Remerciements	5
Glossaire	15
Introduction.....	17
Chapitre I. Contexte et état de l'art	21
I.1 Les aciers ODS pour le nucléaire	23
I.1.1 Les réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium.....	23
I.1.2 La fusion nucléaire	25
I.1.3 Origine et développement des aciers ODS.....	27
I.2 Métallurgie des aciers ODS	33
I.2.1 Procédé de fabrication conventionnel	33
I.2.1.1 La mécano-synthèse ou Mechanical Alloying (MA).....	33
I.2.1.2 Dégazage	35
I.2.1.3 Consolidation à chaud	35
I.2.1.4 Traitements thermomécaniques	37
I.2.2 La précipitation dans les aciers ODS	37
I.2.2.1 Précipitation grossière	38
I.2.2.2 Précipitation fine.....	38
I.2.2.3 Stabilité des nano-précipités	41
I.2.2.3.1 Stabilité en température.....	41
I.2.2.3.2 Stabilité sous irradiation.....	42
I.2.3 Procédés alternatifs.....	42
I.3 La fabrication additive des aciers ODS	43
I.3.1 Les procédés de fusion laser.....	44
I.3.1.1 Description des procédés.....	44
I.3.1.1.1 La fusion laser sur lit de poudre ou Selective Laser Melting (SLM).....	44
I.3.1.1.2 La projection laser ou Direct Metal Deposition (DMD).....	45
I.3.1.2 Paramètres procédé	46
I.3.1.3 Bain fondu et solidification	49
I.3.1.4 Microstructure de FA laser	50
I.3.1.5 Les défauts en FA laser	53
I.3.1.6 Les aciers ODS élaborés par FA laser	54
I.3.2 Le procédé de projection à froid ou Cold Spray	59
I.3.2.1 Description du procédé.....	59
I.3.2.2 Paramètres du procédé.....	61
I.3.2.3 Mécanismes de déformation et d'adhésion.....	63
I.3.2.3.1 Déformation des particules.....	63
I.3.2.3.2 Mécanismes aux interfaces.....	64

I.3.2.4	Microstructures et caractéristiques des revêtements cold spray	65
I.3.2.5	Les aciers ODS cold spray.....	66
I.4	Conclusion.....	69
	Bibliographie du chapitre 1.....	70

Chapitre II. Matériaux et méthodes expérimentales..... 83

II.1	Descriptions des matériaux.....	85
II.1.1	Obtention et caractérisation des poudres.....	85
II.1.1.1	Poudres atomisées de référence (A).....	87
II.1.1.2	Poudre composite (C).....	88
II.1.1.3	Poudres co-broyées (B).....	89
II.1.1.4	Poudres STARS (S).....	90
II.1.2	Consolidation des poudres	91
II.1.2.1	Compaction Isostatique à Chaud (CIC)	92
II.1.2.2	Spark Plasma Sintering (SPS)	93
II.1.2.3	Selective Laser Melting (SLM).....	93
II.1.2.4	Direct Metal Deposition (DMD)	94
II.1.2.5	Cold spray (CS).....	94
II.2	Techniques de caractérisation expérimentales.....	95
II.2.1	Découpe des échantillons et observations métallographiques de bases	95
II.2.2	Mesure de densité par la méthode d'Archimède.....	97
II.2.3	Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	97
II.2.3.1	Préparation des échantillons.....	97
II.2.3.2	Acquisition.....	98
II.2.3.3	Traitement des données	99
II.2.4	Microscope électronique en transmission (MET).....	99
II.2.4.1	Préparation des lames minces.....	99
II.2.4.2	Modes d'observation	100
II.2.5	Analyse d'images par la méthode « Weka »	100
II.2.6	Diffusion aux petits angles.....	102
II.2.6.1	Préparation des échantillons et acquisition des données	103
II.2.6.2	Corrections et normalisations des données.....	104
II.2.6.3	Traitements et ajustements des données.....	104
II.2.6.4	Théorie de la diffusion.....	107
II.2.7	Microdureté.....	111
II.2.8	Essais de traction à haute température	111
II.3	Conclusion du chapitre II.....	112
	Bibliographie du chapitre 2.....	113

Chapitre III. Détermination des relations entre la poudre, les procédés de fabrication et les microstructures des ODS. 115

III.1	Caractérisations microstructurales des aciers ODS obtenus par SLM.....	117
--------------	---	------------

III.1.1	Fabricabilité d'aciers ODS par SLM	117
III.1.1.1	Influence de la poudre sur la densité des pièces	117
III.1.1.2	Influence des paramètres de fabrication sur la densité des pièces	119
III.1.2	Caractérisation microstructurale des grains.....	121
III.1.2.1	Influence de la composition chimique sur la microstructure de solidification	121
III.1.2.2	Influence du type de poudre ODS sur la microstructure de solidification.....	124
III.1.3	Caractérisations des phases grossières dans les aciers ODS.....	126
III.1.4	Conclusion partielle.....	127
III.2	Caractérisation microstructurale des aciers ODS obtenus par Cold spray	130
III.2.1	Fabricabilité des aciers ODS par cold spray.....	131
III.2.1.1	Influence de la poudre sur la densité et l'épaisseur des dépôts.....	131
III.2.1.2	Influence des paramètres de projection sur la densité et l'épaisseur des dépôts.....	133
III.2.1.3	Influence d'un recuit à 1100 °C sur l'intégrité du dépôt.....	134
III.2.2	Caractérisations des grains.....	136
III.2.2.1	Influence de la poudre sur la microstructure brute de projection.....	136
III.2.2.2	Influence de la poudre sur la microstructure du dépôt après un recuit à 1100 °C.....	139
III.2.2.3	Comparaison de la recristallisation du dépôt ODS par rapport à un aciers ODS CIC.....	143
III.2.3	Caractérisation des phases grossières dans les aciers ODS	147
III.2.4	Conclusion partielle.....	148
	Conclusion du chapitre III	149
	Bibliographie du chapitre III	151
	 Chapitre IV. Caractérisation de la nano-précipitation	 153
IV.1	Nano-précipitation dans les aciers ODS conventionnels.....	155
IV.1.1	Nano-précipitation dans l'acier ODS obtenu par CIC.....	155
IV.1.2	Influence de la durée de broyage.....	158
IV.1.3	Conclusion partielle.....	160
IV.2	Nano-précipitation dans les aciers ODS obtenus par LAM.....	160
IV.2.1	Caractérisation par analyse d'images au MEB.....	161
IV.2.2	Diffusion des rayons-X aux petits angles.....	163
IV.2.3	Caractérisations au MET.....	164
IV.2.4	Discussion et conclusion partielle.....	167
IV.3	Nano-précipitation dans les aciers ODS obtenus par Cold Spray	169
IV.3.1	Diffusion des rayons-X aux petits angles.....	169
IV.3.2	Caractérisations au MET.....	172
IV.3.3	Discussion et conclusion partielle.....	174
IV.4	Conclusion du chapitre IV.....	176
	Bibliographie du chapitre IV	178
	 Chapitre V. Analyses des propriétés de traction des matériaux obtenus par fabrication additive	 179
V.1	Propriétés mécaniques des aciers ODS conventionnels	181

V.1.1	Essais de traction à chaud	181
V.1.2	Observation des faciès de rupture.....	183
V.1.3	Conclusion partielle.....	184
V.2	Propriétés mécaniques des aciers ODS LAM.....	185
V.2.1	Essais de traction à chaud	185
V.2.2	Observation des faciès de rupture.....	188
V.2.3	Conclusion partielle.....	189
V.3	Propriétés mécaniques des aciers ODS cold spray.....	190
V.3.1	Essais de traction à chaud	190
V.3.2	Observation des faciès de rupture.....	193
V.3.3	Conclusion partielle.....	196
V.4	Modélisation de la limite d'élasticité à température ambiante.....	197
V.4.1	Contrainte de friction du réseau cristallin	197
V.4.2	Durcissement par solution solide.....	198
V.4.3	Durcissement par les joints de grains.....	198
V.4.4	Durcissement par les dislocations.....	199
V.4.5	Durcissement par les précipités	200
V.4.6	Analyse des contributions au durcissement structural.....	201
V.5	Conclusion du chapitre V	203
	Bibliographie du chapitre V	205
	Conclusion générale	207
	Perspectives	210
	Annexe 1.....	220
	Annexe 2.....	225
	Annexe 3.....	227
	Annexe 4.....	232



Glossaire

BSE :	Electrons rétrodiffusés (Back-Scattered Electron)
CIC :	Compaction Isostatique à Chaud
CS :	Cold Spray
DF :	Direction de Fabrication
DED :	Déposition directe d'énergie (Direction Energy Deposition)
DMD (ou LMD) :	Projection laser (Direct Metal Deposition ou Laser Metal Deposition)
DN :	Direction Normale
DNPA (ou SANS) :	Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (Small Angle Neutrons Scattering)
DRX :	Diffraction des Rayons-X
DT :	Direction Transverse
DXPA (ou SAXS) :	Diffusion des Rayons-X aux Petits Angles (Small Angle X-ray Scattering)
EBSD :	Diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron Back-Scattered Diffraction)
EDS (ou EDX) :	Spectroscopie par dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EELS :	Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy)
FA :	Fabrication Additive
FEI :	Canon à émission de champ (Field Emission Gun)
FW :	Première paroi face au plasma (First Wall)
GARS :	Gas Atomization Reaction Synthesis
GTA :	Tolérance d'angle de grain (Grain Tolerance Angle)
HAGB :	Joint de grain à forte désorientation (High Angle Grain Boundary)
HD :	Ecart vecteur (Hatch Distance)
JAEA :	Japan Atomic Energy Agency
LAM :	Fabrication additive laser (Laser Additive Manufacturing)
LAGB :	Joint de grain à faible désorientation (Low Angle Grain Boundary)
MEB :	Microscope Electronique à Balayage
MET :	Microscope Electronique en Transmission
MET-HR :	Microscope Electronique en Transmission - Haute Résolution
ODS :	Renfort par dispersion d'oxydes (Oxides Dispersion Strengthened)
ORNL :	Oak Ridge National Laboratory
PBF :	Fusion sur lit de poudre (Powder Bed Fusion)
RAFM :	Acier ferritique/martensitique à activation réduite (Reduced Activation Ferritic-Martensitic steel)

RNR-Na :	Réacteur à Neutrons Rapide Refroidi au Sodium (Na)
SAS :	Diffusion aux petits angles (Small Angle Scattering)
SAT (ou APT) :	Sonde Atomique Tomographique (Atome Probe Tomography)
SE :	Electrons secondaires (Secondary Electrons)
SLM :	Fusion laser sur lit de poudre (Selective Laser Melting)
SPS :	Frittage flash (Spark Plasma Sintering)
STARS :	Surface Treatments of gas Atomized powder followed by Reactive Synthesis

Introduction

« Il est plus facile de briser un atome qu'un préjugé »

Albert Einstein

Arriver à satisfaire la demande en énergie de nos sociétés du XXI^e siècle tout en limitant notre impact sur le climat et l'environnement sera indispensable pour le bon devenir de l'humanité dans les années à venir [1]. Les liens entre notre consommation d'énergie, nos économies, et le réchauffement climatique, en plus de la croissance de la population mondiale, font que les équilibres à trouver sont particulièrement délicats. Une des clés de la solution à ce grand défi du siècle réside dans l'électrification massive de nos sociétés à partir de sources de production « décarbonnées » [2].

Jusqu'à aujourd'hui, seuls deux chemins de production ont prouvé pouvoir « décarbonner » la production d'électricité d'un pays à plus de 90 %. Le premier chemin repose très majoritairement sur l'hydroélectricité (Norvège, Costa-Rica), et n'est pas généralisable du fait de la géographie particulière des pays pouvant l'appliquer. Le second chemin de « décarbonation » repose sur un mélange d'hydroélectricité, de nucléaire, et d'énergies renouvelables intermittentes comme le solaire ou l'éolien (France, Suède, Suisse). D'après le récent rapport RTE, un tel scénario est de nature à réduire les coûts et les incertitudes par rapport à d'autres solutions envisagées [3]. Dans les pays où elle peut se développer, l'énergie nucléaire va jouer un rôle important dans la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Les technologies de réacteurs nucléaires actuelles (Génération II et III) peuvent être améliorées pour être une solution à très long terme. Afin de garantir une énergie sûre et durable dans sa gestion des ressources et des déchets, l'industrie nucléaire envisage plusieurs solutions pour les technologies de réacteurs futurs :

- Les réacteurs à fission nucléaire de générations IV, tel que les réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium (RNR-Na) envisagés par la France suite au Forum international génération IV lancé en 2000. Ils permettraient notamment d'assurer une production électrique avec une bien meilleure exploitation des ressources naturelles d'uranium, tout en optimisant la gestion des déchets nucléaires à vie très longue en les incinérant [4], [5].
- Les réacteurs à fusion thermonucléaire, qui marqueraient l'avènement d'un nouveau mode de production d'énergie en grande quantité et pour une durée quasi-infinie à l'échelle humaine. L'enjeu est si important qu'en 2005, l'une des plus grandes collaborations internationales est née dans le but de construire le tokamak Iter (« chemin » en latin), à Cadarache en France, premier démonstrateur expérimental permettant d'entretenir un plasma en combustion thermonucléaire. Iter devrait entrer en fonctionnement en 2025, et sera suivi d'un nouveau démonstrateur de faisabilité industrielle, DEMO (DEMONstration), à l'horizon 2040 – 2050 [6], [7].

Certains composants clés de ces deux concepts de réacteurs, tel que le gainage du combustible des RNR-Na ou la première paroi face au plasma des réacteurs à fusion, devront

supporter un environnement extrême. En particulier des températures de fonctionnement très élevées (400° - 700°C) et des dégâts d'irradiation importants (150 – 200 déplacements par atome, dit dpa) [8]. La recherche de nouveaux matériaux pour répondre à ces défis technologiques est particulièrement dynamique et offre des synergies potentielles pour les deux concepts de réacteur.

Les aciers inoxydables ferritiques / martensitiques renforcés par dispersion d'oxydes (Oxyde Dispersion Strengthened, ODS) sont des candidats identifiés pour ces composants clés. Ils sont constitués d'une matrice en acier inoxydable fer – chrome dans laquelle une fine dispersion d'oxydes nanométriques a été introduite. La matrice ferritique leur permet d'avoir une excellente résistance aux dégâts d'irradiation, alors que les oxydes nanométriques augmentent remarquablement les propriétés en fluage thermique et permettent le piégeage de l'hélium produit par les réactions nucléaires. La dispersion des nano-oxydes est obtenue grâce à la métallurgie des poudres. Le procédé d'élaboration consiste en un co-broyage d'une poudre d'acier atomisée avec une poudre d'oxyde, suivie d'une consolidation à chaud (compression isostatique à chaud ou extrusion à chaud) pendant laquelle densification et précipitation ont lieu.

L'ensemble du procédé est complexe, et la qualité finale des composants ainsi que leur coût seront des facteurs déterminant pour leur déploiement industriel. La géométrie de pièces accessibles par ce procédé est assez limitée alors que certains composants pourraient faire appel à des formes complexes, notamment la première paroi face au plasma des couvertures tritigènes des réacteurs à fusion, qui comprendrait des canaux internes. Dans ce contexte, plusieurs voies d'élaboration alternatives au procédé conventionnel commencent à être étudiées.

Depuis les années 2010, les récentes évolutions des technologies de fabrication additive permettent désormais d'élaborer couche par couche des pièces aux géométries complexes [9]. Ces techniques émergentes touchent presque tous les domaines de l'industrie, car elles pourraient permettre de diminuer les délais et coûts de production, tout en augmentant la complexité géométrique, hiérarchique et fonctionnelle des pièces. Une nouvelle liberté de conception est ainsi offerte par rapport aux procédés de fabrication soustractifs conventionnels.

L'objectif de ce travail est d'évaluer le potentiel de différentes techniques de fabrication additive (fusion laser sur lit de poudre ou « Selective Laser Melting », projection laser ou « Direct Metal Deposition », projection à froid ou « Cold Spray ») pour l'élaboration d'aciers ODS. Il a pour but d'identifier dans quelles mesures de tels procédés peuvent être utilisés pour concevoir des composants nucléaires avec de bonnes performances.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre présente l'état de l'art relatif à ce sujet. Le second chapitre présente les différents matériaux, leur mode d'obtention, ainsi que les diverses techniques de caractérisations utilisées pour ces travaux. Le troisième chapitre s'intéressera à la microstructure des matériaux obtenus jusqu'à l'échelle du micromètre, des défauts macroscopiques jusqu'à la précipitation grossière. Le chapitre 4

présente une étude fine de la précipitation des nano-oxydes dans les différents matériaux. Enfin, le chapitre 5 montre les propriétés mécaniques de traction à chaud de ces matériaux et les compare. Les résultats présentés dans ces chapitres permettent de sélectionner les chemins de fabrication les plus intéressants.

Bibliographie de l'introduction

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Global warming of 1.5°C*. 2018. Accessed: Aug. 16, 2021. [Online]. Available: <http://www.ipcc.ch/report/sr15/>
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change and O. Edenhofer, Eds., *Climate change 2014: mitigation of climate change: Working Group III contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. New York, NY: Cambridge University Press, 2014.
- [3] “Futurs énergétiques 2050. Principaux résultats,” RTE, Oct. 2021.
- [4] Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, “Monographie : les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium.” 2014. [Online]. Available: <http://www.cea.fr/Pages/domaines-recherche/energies/energie-nucleaire/reacteurs-nucleaires-caloporteur-sodium.aspx>
- [5] J. Cretté, *Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium*. Ed. Techniques Ingénieur, 1988.
- [6] G. Federici, L. Boccaccini, F. Cismondi, M. Gasparotto, Y. Poitevin, and I. Ricapito, “An overview of the EU breeding blanket design strategy as an integral part of the DEMO design effort,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 141, pp. 30–42, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.fusengdes.2019.01.141.
- [7] A. J. H. Donné, “The European roadmap towards fusion electricity,” *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 377, no. 2141, p. 20170432, Mar. 2019, doi: 10.1098/rsta.2017.0432.
- [8] S. J. Zinkle and J. T. Busby, “Structural materials for fission & fusion energy,” *materialstoday*, vol. 12, no. 11, 2009.
- [9] F. Laverne, F. Segonds, and P. Dubois, “Fabrication additive - Principe généraux,” *Techniques de l'ingénieur*. 2016.

Chapitre I.

Contexte et état de l'art

*« Rien dans la vie n'est à craindre, tout est à comprendre.
C'est maintenant le moment de comprendre davantage, afin de craindre moins. »*

Marie Curie

Ce chapitre a pour but de présenter l'histoire des aciers ODS et leur évolution dans le contexte de l'industrie nucléaire, à travers une synthèse des nombreux travaux effectués sur ces matériaux depuis les années 1970. Il permettra aussi d'introduire les concepts de base de la fabrication additive laser et du cold spray, ainsi que leurs premières applications aux aciers ODS.

Contenu du chapitre

I.1	Les aciers ODS pour le nucléaire	23
I.1.1	Les réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium	23
I.1.2	La fusion nucléaire	25
I.1.3	Origine et développement des aciers ODS	27
I.2	Métallurgie des aciers ODS	33
I.2.1	Procédé de fabrication conventionnel	33
I.2.1.1	La mécano-synthèse ou Mechanical Alloying (MA)	33
I.2.1.2	Dégazage	35
I.2.1.3	Consolidation à chaud	35
I.2.1.4	Traitements thermomécaniques	37
I.2.2	La précipitation dans les aciers ODS	37
I.2.2.1	Précipitation grossière	38
I.2.2.2	Précipitation fine	38
I.2.2.3	Stabilité des nano-précipités	41
I.2.2.3.1	Stabilité en température	41
I.2.2.3.2	Stabilité sous irradiation	42
I.2.3	Procédés alternatifs	42
I.3	La fabrication additive des aciers ODS	43
I.3.1	Les procédés de fusion laser	44
I.3.1.1	Description des procédés	44
I.3.1.1.1	La fusion laser sur lit de poudre ou Selective Laser Melting (SLM)	44
I.3.1.1.2	La projection laser ou Direct Metal Deposition (DMD)	45
I.3.1.2	Paramètres procédé	46
I.3.1.3	Bain fondu et solidification	49
I.3.1.4	Microstructure de FA laser	50
I.3.1.5	Les défauts en FA laser	53
I.3.1.6	Les aciers ODS élaborés par FA laser	54
I.3.2	Le procédé de projection à froid ou Cold Spray	59
I.3.2.1	Description du procédé	59
I.3.2.2	Paramètres du procédé	61
I.3.2.3	Mécanismes de déformation et d'adhésion	63
I.3.2.3.1	Déformation des particules	63
I.3.2.3.2	Mécanismes aux interfaces	64
I.3.2.4	Microstructures et caractéristiques des revêtements cold spray	65
I.3.2.5	Les aciers ODS cold spray	66
I.4	Conclusion du chapitre I	69
	Bibliographie du chapitre I	70

I.1 Les aciers ODS pour le nucléaire

Les systèmes nucléaires du futur nécessitent une amélioration des matériaux de structures ou de cœur. En effet, les exigences pour ces composants dans les réacteurs à fusion, réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium (RNR-Na ou SFR), ou autres systèmes de génération IV, sont à chaque fois supérieures aux exigences connues des réacteurs de génération II et III comme le montre la Figure I-1.

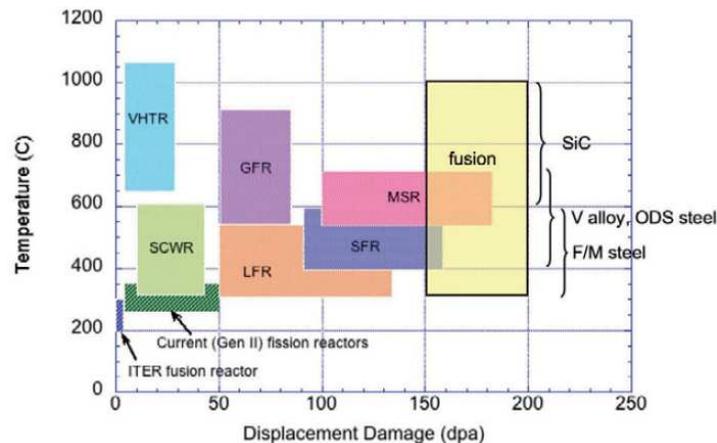


Figure I-1 : Schéma présentant les températures de fonctionnement et le régime de dommage d'irradiation (mesuré en déplacement par atome, dpa) pour les matériaux de structures des réacteurs actuels (Génération II), et des réacteurs du futur à fission (Génération IV) et fusion nucléaire. Les six réacteurs de Génération IV envisagés sont le réacteur à très haute température (VHTR), le réacteur à eau super critique (SCWR), le réacteur à neutrons rapides au plomb (LFR), le réacteur à neutrons rapides au gaz (GFR), le réacteur à neutrons rapides au sodium (RNR-Na ou SFR en anglais), et le réacteur à sels fondus (RSF ou MSR en anglais) [1].

Le développement des aciers ODS s'inscrit dans ce contexte. Depuis plusieurs décennies, les études sur ces matériaux hautes performances sont portées par deux principales applications :

- (i) Le gainage des crayons de combustibles dans les RNR-Na,
- (ii) La paroi du premier mur face au plasma (First Wall) dans les réacteurs à fusion par confinement magnétique.

I.1.1 Les réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium

Les réactions de fission nucléaires au sein d'un cœur de réacteur génèrent de la chaleur qui, grâce à un fluide caloporteur et à un système d'échangeur thermique, va permettre d'entraîner une turbine en rotation pour produire de l'électricité. Un cœur de réacteur est composé d'un grand nombre de crayons de combustibles, qui se présentent sous la forme de pastilles frittées (le combustible) introduites dans une gaine (Figure I-2).

Dans les RNR-Na, l'utilisation du sodium liquide comme fluide caloporteur permet de ne pas « thermaliser » les neutrons issus des réactions de fission, contrairement à l'eau utilisée dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) du parc français actuel. Ces neutrons possèdent donc

une énergie plus élevée et sont dit « rapides ». Ils peuvent provoquer la fission de tous les noyaux lourds (actinides), alors que seuls certains d'entre eux subissent la fission par les neutrons thermiques (U^{235} et isotopes impairs du plutonium). Ils peuvent également transmuter un noyau fertile en noyau fissile. Le RNR-Na a donc été proposé lors du forum Génération IV car il permet de [2], [3] :

- Générer du plutonium fissile Pu^{239} à partir d'uranium fertile U^{238} (99.3% des réserves naturelles), quand seul l'uranium U^{235} (0.7% des réserves naturelles) est exploitable dans les REP actuels.
- De multirecycler sans limite le plutonium et de brûler les actinides mineurs par transmutation. Ceux-ci constituent les déchets nucléaires à vie longue, ce qui permettrait de diminuer la quantité et la toxicité des déchets ultimes.

Les RNR-Na ont la capacité de fabriquer autant ou plus de matière fissile qu'ils n'en consomment, ce qui permet d'exploiter la quasi-totalité du potentiel énergétique de l'uranium.

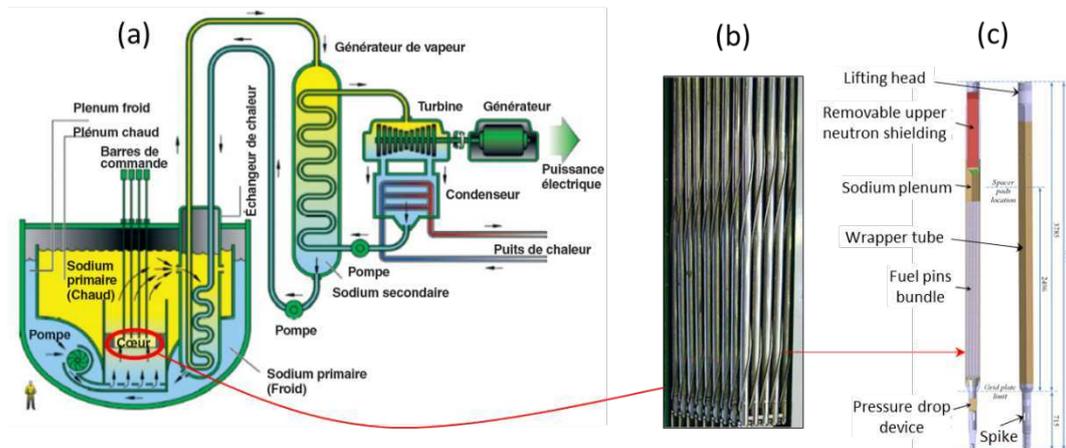


Figure I-2 : Schéma d'un RNR-Na (a), photographie d'un assemblage d'aiguilles de combustibles du réacteur PHENIX (b) [2], schéma de conception d'une aiguille de combustible pour Astrid (c) [4].

Bien que le concept d'assemblage du combustible soit similaire au REP, l'utilisation des neutrons rapides dans les RNR-Na sollicite beaucoup plus le matériau de gainage, et les alliages de zirconium des REP ne peuvent pas être utilisés. La gaine assure la première barrière de confinement du combustible et il est indispensable qu'elle conserve son intégrité mécanique et dimensionnelle tout au long de sa vie, en conditions de service ou accidentelle. Pour respecter les critères de sûreté accrus et la compétitivité économique des RNR-Na, le cahier des charges de ce composant est particulièrement exigeant [5].

Le dimensionnement mécanique des gaines doit leur permettre de supporter une pression interne augmentant au fur et à mesure de la consommation du combustible (~ 100 MPa en fin de vie). Elles peuvent aussi subir une sévère corrosion interne due à l'interaction avec les pastilles de combustible. Les matériaux de gaine subissent un intense dommage d'irradiation (> 100 dpa), dans une plage de température de fonctionnement allant de 400°C à 650°C [1], [2], [5]. Un environnement aussi agressif peut donner lieu à [2] :

- Un gonflement de la gaine causé par l'irradiation (accumulation de cavités),
- Une déformation de la gaine en fluage thermique ou induit par irradiation,
- Une fragilisation de la gaine, comme la dégradation de la température de transition ductile – fragile (DBTT).

Le matériau choisi pour le gainage devra alors, entre autres, répondre à ces contraintes. Actuellement, la référence est l'AIM1, acier austénitique de la même famille que les aciers type 316. Il présente une bonne résistance à la corrosion, en fluage thermique, et l'optimisation des éléments majeurs et d'addition ce qui a permis d'améliorer leur résistance au gonflement sous irradiation. Ce dernier point limite le taux de combustion des structures d'assemblages en AIM1 à une dose maximale d'environ 110 dpa. Pour atteindre les objectifs de rentabilité de la filière, il faudrait assurer 180, voire 200 dpa [2]. Ainsi, bien qu'ils nécessitent encore divers développements, les aciers ODS constituent le matériau de référence pour une application industrielle à plus long terme.

A la suite des différentes technologies de réacteur proposées lors du Forum génération IV, la France a lancé en 2010 le programme Astrid. Il consistait à concevoir un démonstrateur technologique d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium. Le projet a finalement été arrêté en 2019, pour reporter le déploiement de la filière à la deuxième moitié du siècle, vers 2070 – 2080, mais la R&D sur les ODS pour le gainage SFR reste dynamique. Les réacteurs à fusion nucléaire sont une autre application des aciers ODS, notamment pour le démonstrateur de faisabilité DEMO.

I.1.2 La fusion nucléaire

Contrairement à la réaction de fission nucléaire qui scinde un noyau d'atome lourd en deux noyaux plus légers, la fusion est l'union de deux atomes légers pour donner un noyau plus lourd. Pour une application civile, la réaction la plus étudiée est la fusion de deux isotopes de l'hydrogène : le deutérium et le tritium. Elle produit un noyau d'hélium, qui est inerte, et s'accompagne d'une très forte libération d'énergie à travers l'émission d'un neutron (7 fois supérieure à celle d'un neutron rapide de fission [6]). Cependant, cette réaction est difficile à maîtriser car deux noyaux ont tendance à se repousser. Elle exige de porter la matière à une centaine de millions de degrés Celsius pour qu'elle ait lieu. A de telles températures, la matière se trouve dans un état de « gaz ionisé » que l'on appelle plasma. Il est alors nécessaire de confiner ce plasma.

La voie de recherche la plus proche des réalités industrielles est la fusion par confinement magnétique. Dès la fin des années 60, les russes conçoivent des machines qui deviendront la référence dans ce domaine du fait de leurs performances supérieures à celles des autres systèmes. Leur principe est d'utiliser un champ magnétique intense pour contraindre les particules chargées du plasma dans une cage magnétique en forme de tore, que l'on appelle Tokamak (du russe « Toroidalnaya Kamera Magnitnyimi Katushkami »).

L'avantage de la fusion est de pouvoir produire une grande quantité d'énergie avec très peu de combustible. De plus, le deutérium est largement disponible dans l'eau de mer, et bien que le tritium n'existe pas à l'état naturel, il peut être produit par réaction neutronique avec le lithium qui est abondant dans la croûte terrestre et dans l'eau de mer. Avec de telles ressources, l'enjeu de la fusion est de pouvoir alimenter les besoins énergétiques du monde pendant des millions d'années, en toute sécurité, et avec un impact environnemental faible, qui ne représentera pas une charge pour les générations futures [7], [8].

Malgré plus de 60 ans de recherche, les défis scientifiques et technologiques à surmonter pour maîtriser l'énergie de fusion restent majeurs. Entre 2025 et 2035, le tokamak Iter devra prouver qu'il est possible de produire une puissance de fusion supérieure à 10 fois la puissance injectée pour chauffer le plasma. Son successeur, DEMO, devra produire 20 à 40 fois plus d'énergie qu'il n'en consomme, pour prouver la viabilité économique d'une usine électrique à fusion [7]. Depuis 2014, les efforts de recherche Européen sur la fusion nucléaire sont mis en commun dans une large collaboration qui s'articule autour du consortium EUROfusion.

Le concept de référence 2015 du tokamak DEMO est illustré en Figure I-3. Un des composants déterminant du tokamak est la couverture tritigène (en anglais breeding blanket). Il s'agit d'un assemblage d'une multitude de modules constituant sa paroi interne. Les modules de couvertures tritigènes doivent garantir 3 fonctions principales [9], [10]:

- Générer et extraire directement le tritium à partir des neutrons émis par la réaction de fusion, afin d'assurer l'autosuffisance du réacteur,
- Protéger des neutrons les aimants supraconducteurs qui génèrent le champ magnétique,
- Extraire la chaleur produite par l'impact des neutrons sur la couverture grâce à un fluide caloporteur, afin d'alimenter une turbine qui produira de l'électricité.

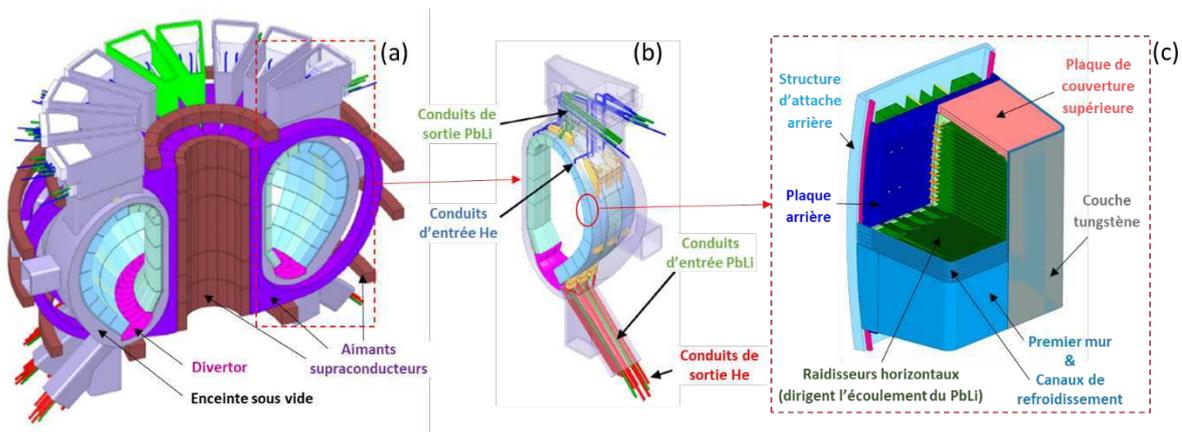


Figure I-3 : Concept de référence 2015 d'une moitié du réacteur DEMO (a), illustration d'un secteur du tokamak (b), schéma d'un quart de module de couverture « helium cooled lithium-lead » (HCLL) (c) [9].

En Europe, quatre concepts différents de module de couverture tritigène sont développés comme candidats pour DEMO [11], [12]. Deux d'entre eux seront testés avec Iter. Chaque module est une boîte d'acier constituée d'une plaque en forme de « U » faisant face au plasma,

appelée première paroi, de deux plaques de couvertures inférieure et supérieure, et de plusieurs plaques arrières attachées à l'enceinte sous vide par des barres. Le premier mur face au plasma, ou First Wall (FW), est revêtu d'une couche de tungstène pour éviter une érosion due au plasma. Il intègre aussi des canaux de refroidissement pour extraire la chaleur générée par les neutrons. Les concepts de module diffèrent surtout par le choix du fluide de refroidissement (hélium ou eau) et par la zone de production de tritium, située derrière le premier mur. Elle utilise un matériau liquide ou solide « fournisseur » de lithium (par exemple l'eutectique PbLi).

Les éléments de structure, en particulier le premier mur, subissent un intense dommage d'irradiation et une fragilisation par la transmutation d'hélium dans le matériau. Pour une application commerciale, il est indispensable que les éléments de structures aient une durée de vie d'au moins 100 – 150 dpa [12], [13], voir plus de 200 dpa, avant que les modules de couvertures ne soient remplacés.

Actuellement, le matériau de référence pour DEMO est l'EUROFER, un acier ferrito-martensitique à activation réduite (RAFM) [14]. Il dispose d'une excellente tenue au gonflement sous irradiation grâce à sa matrice ferritique, mais présente une gamme de température de fonctionnement entre 250 et 550°C [1], voire même entre 350°C et 550°C. En effet sous irradiation, une température de fonctionnement trop faible (~300°C) entraîne un durcissement et potentiellement une fragilisation importante de l'acier. A l'inverse, à une température trop élevée (> 550°C), l'EUROFER devient trop sensible au fluage. De plus, il peut être particulièrement sensible à la fragilisation par formation des bulles d'hélium. Ainsi, le premier mur d'un réacteur à fusion est soumis à un environnement et des contraintes encore plus pénalisantes que les gaines de combustibles des RNR-Na.

En vue d'un futur réacteur à fusion, les recherches menées sur les aciers ODS ont pour but, à terme, de les utiliser comme matériaux de structure face au plasma [15]. Ceci permettrait d'augmenter la température de fonctionnement, d'augmenter les rendements et d'éviter que les matériaux soient irradiés à basse température. Pour l'échéance DEMO, les aciers ODS sont considérés comme une « option de conception » [15]. Un concept prometteur intégrant une plaque ODS intermédiaire de 2 à 4 mm d'épaisseur soudée au premier mur face au plasma en EUROFER est à l'étude, et pourrait faire une différence décisive quant au performance de ce composant [16].

I.1.3 Origine et développement des aciers ODS

Origine du renforcement par dispersion d'oxydes

L'idée d'utiliser des renforts inertes pour augmenter les propriétés mécaniques à hautes températures d'un matériau trouve son origine au début du XXème siècle avec le développement des lampes à incandescence. En effet, dans les années 1910, Coolidge parvint à allonger la durée de vie des filaments de tungstène grâce à l'ajout de certains oxydes réfractaires [17]. Parmi eux, l'oxyde de thorium ThO_2 semble être le plus stable en température et conduit aux meilleures propriétés.

Au début des années 1970, le renforcement par dispersion d'oxydes connaît un nouvel essor grâce à l'invention de la mécano-synthèse brevetée séparément et à la même période par le SCK-CEN de Mol (Belgique) [18] et par Benjamin [19] qui travaillait à l'époque pour la société « The International Nickel Company » (Inco). Cette rupture technologique permet, à l'issue d'un broyage, d'obtenir de manière homogène des renforts nanométriques dans une poudre métallique. Inco développa cette méthode dans le but d'augmenter les propriétés à hautes températures des superalliages à base nickel, en combinant le renforcement par précipités intermétalliques γ' et par dispersion d'oxydes. Leur étude confirme l'efficacité de l'oxyde de thorium ThO_2 , mais elle révèle aussi que l'utilisation de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 conduit à des performances similaires. Suite à cette découverte majeure, l'oxyde d'yttrium supplante rapidement l'oxyde de thorium, puisqu'il permet d'éviter les problèmes de radioactivité liés à ce dernier.

Premières conceptions d'aciers ODS pour application nucléaire

L'utilisation du renforcement par dispersion d'oxydes dans des alliages à base fer soumis à un environnement nucléaire est envisagée pour la première fois au SCK-CEN à la fin des années 1960, avec le développement des premiers réacteurs à neutrons rapides. J.J. Huet a ainsi l'idée de renforcer par métallurgie des poudres des nuances d'aciers inoxydables ferritiques ou martensitiques, avec des oxydes d'aluminium, de magnésium ou de titane dans un premier temps [18], [20]. L'objectif est double : remédier au gonflement et à la fragilisation des aciers sous irradiation, ainsi qu'aux propriétés mécaniques insuffisantes de ces nuances à hautes températures. Une fine dispersion d'oxydes dans la matrice métallique pourrait permettre cela grâce à plusieurs mécanismes :

- Favoriser le piégeage de l'hélium (produit par radioactivité α) dans la matrice plutôt qu'aux joints de grains et limiter la fragilisation du matériau [18], [21].
- Agir comme site de recombinaison des défauts ponctuels d'irradiation et limiter la formation de cavités [21].
- Epingler les dislocations, réduisant ainsi leur liberté de mouvement, et permettre ainsi d'obtenir d'excellentes propriétés mécaniques, en particulier à haute température.

Les aciers ferritiques ou martensitiques ont été choisis car ils s'avèrent être très peu susceptibles au gonflement sous irradiation à l'inverse des aciers austénitiques, comme le montre la Figure I-4.

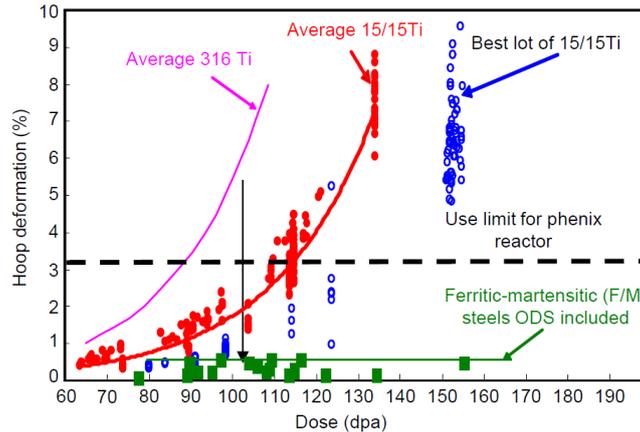


Figure I-4 : Déformation circonférentielle maximale d'aciers austénitiques ou ferrito-martensitiques en fonction de la dose d'irradiation entre 400°C et 550°C [5].

Cette résistance au gonflement provient de mécanismes complexes. Deux principales explications sont souvent avancées dans la littérature pour expliquer la meilleure résistance au gonflement des aciers ferritiques :

- Les dislocations sont des puits pour les défauts et absorbent préférentiellement les atomes auto-interstitiels plutôt que les lacunes. Les lacunes laissées en excès ne se recombinent pas et participent à la formation de cavités en s'accumulant. Cette absorption préférentielle est appelée biais de dislocation [22]. Si l'efficacité des dislocations comme puits pour les défauts ponctuels est importante et si le biais est faible alors la densité de défauts libres dans la matrice sera faible et le gonflement aussi. Les dislocations dans les structures cubiques centrées ferritiques et martensitiques auraient un biais plus faible que dans les structures cubiques faces centrées austénitiques [23]. Ceci est dû à une différence dans la relaxation de volume des défauts [24] et à la prédominance des dislocations vis dans les alliages cubiques centrés [21] et qui ont un biais plus faible [25].
- Les alliages ferritiques-martensitiques cubiques centrés ont un coefficient d'autodiffusion plus élevé que les aciers austénitiques cubiques faces centrés [23]. Ces différences de vitesse de diffusion qui influent sur la recombinaison des lacunes avec les interstitiels pourraient influencer la germination/croissance des cavités.

Développement des aciers ODS dans le monde

Grâce à la mécano-synthèse, brevetée séparément par le SCK-CEN de Mol (Belgique) à la même période que Inco, les premiers aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxydes Y_2O_3 ont vu le jour à la fin des années 1970. A cette période, les travaux de recherche menés par l'équipe de J.J. Huet au SCK-CEN conduisent à la fabrication, par Dour Metal, des aciers DY, DT, puis DT2203Y05 [18]. Parallèlement, Inco dépose un brevet qui donnera lieu à la commercialisation des aciers MA956 et MA957 [26]. Plus tard, en Autriche, la société Plansee développe les nuances PM1000, PM1500 et PM2000 qui a été la dernière nuance ODS ferritique industrielle à être commercialisée [27].

Depuis, de nombreux travaux de recherche sur des nuances expérimentales ou industrielles d'aciers ODS ont été menés dans le monde. Pour ne citer que quelques principaux acteurs :

- Au Japon, la majorité des travaux sur les ODS s'intègrent dans le programme des RNR-Na. Un important travail des équipes de Ukai a d'abord permis d'optimiser la composition chimique des éléments de base et des éléments d'addition [28]–[30]. Plusieurs nuances ont ainsi été développées, dont l'acier M11, considéré comme un des matériaux de références de Japan Atomic Energy Agency (JAEA) [31]. Depuis l'accident de Fukushima, plusieurs études sont menées dans le cadre des réacteurs de génération II pour développer des gaines en aciers Fe-Cr-Al ODS, très résistantes à l'oxydation et avec une tenue mécanique à chaud renforcée [32].
- En Europe, le CEA a étudié et développé de nombreuses nuances ferritiques ou martensitiques dans le cadre du programme RNR-Na, et notamment du projet Astrid. L'acier J05 ainsi développé a atteint des propriétés en fluage parmi les plus élevées [33]. En même temps, des études sur ces matériaux sont conjointement menées dans le cadre des collaborations européennes centrées sur les réacteurs à fusion. Un vaste programme de R & D a ainsi été mis en place pour développer la version ODS de l'EUROFER [34].
- Aux Etats-Unis, la nuance 12YWT, développée par la société Kobe Steel au Japon, est largement étudiée au laboratoire d'Oak Ridge (ORNL) au début des années 2000 [35]–[37]. Les équipes d'ORNL développent ensuite une nouvelle version de cet acier, le 14YWT [38]. Plusieurs travaux comparatifs ont aussi été réalisés sur différentes nuances expérimentales (12YWT, 14YWT) ou industrielles (PM2000, MA956, MA957), sur la base des propriétés mécaniques [39].

Le Tableau I-1 recense les principales nuances expérimentales ou industrielles d'aciers ODS, ainsi que leur composition chimique respective en pourcentage massique (%m). Sauf indication contraire, les compositions seront toujours exprimées en pourcentage massique dans la suite de ce rapport.

	Fe	Cr	Mo	W	Ti	Y ₂ O ₃	Al	Référence
DT2203Y05	Bal.	13	1.5	-	2.2	0.5	-	[18]
MA956	Bal.	20	-	-	0.5	0.5	4.5	[40]
MA957	Bal.	14	0.3	-	1	0.27	-	[40]
PM2000	Bal.	20	-	-	0.5	0.5	5.5	[27]
12YWT	Bal.	12	-	3	0.4	0.25	-	[41]
14YWT	Bal.	14	-	3	0.4	0.25	-	[42]
M11	Bal.	9	-	2	0.2	0.35	-	[31]
F4	Bal.	12	-	2	0.3	0.25	-	[43]
J05	Bal.	14	-	1	0.26	0.3	-	[33]
ODS Eurofer	Bal.	9	-	1.1	-	0.3	-	[34]

Tableau I-1 : Compositions (en %m) des principales nuances d'aciers ODS.

Rôle des différents éléments d'alliages

On peut constater que les compositions chimiques de ces nuances sont relativement proches. Elles sont renforcées par de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 pour des teneurs comprises entre 0.25% et 0.35% pour les plus récentes, ce qui correspond à la plage de teneur optimale communément admise. Le rôle des autres éléments d'alliage est détaillé ci-dessous.

Le tungstène ou le molybdène

Le tungstène et le molybdène ont tous deux principalement un rôle de renforcement par solution solide de substitution [41]. En revanche, le molybdène s'active fortement sous irradiation, ce qui en fait un élément peu désirable, surtout pour les matériaux à faible activation de la fusion [34].

Le titane

Le titane modifie la nature des nano-renforts Y_2O_3 , qui deviennent riches en titane, yttrium et oxygène (voir section 2.2). Il permet ainsi de diminuer la coalescence des nano-oxydes, et donc d'augmenter leur densité, ce qui augmente la résistance mécanique de l'acier ODS [28], [44].

L'aluminium

L'aluminium est majoritairement utilisé dans les nuances à forte teneur en chrome. Il permet d'améliorer la résistance à la corrosion grâce à la formation d'une couche d'oxyde Al_2O_3 . Lorsqu'il est présent, il peut aussi modifier la nature des nano-renforts Y_2O_3 (voir section I.2.2).

Le chrome

Le chrome est l'élément d'alliage majoritaire qui permet de distinguer les deux classes d'aciers ODS : les nuances martensitiques et les nuances ferritiques. Le diagramme de phase fer-chrome est présenté en Figure I-5.

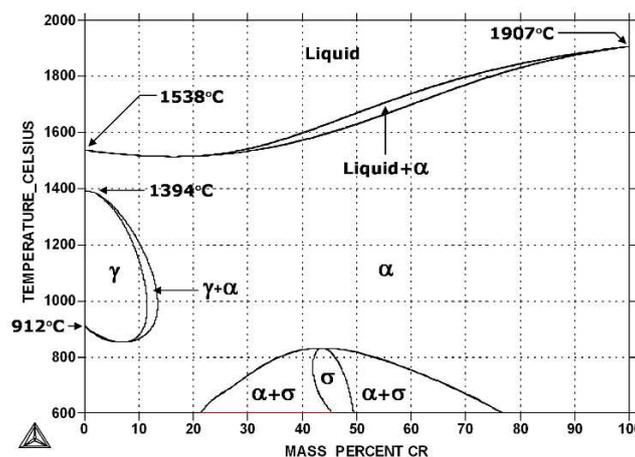


Figure I-5 : Diagramme de phase fer-chrome¹.

¹ www.calphad.com

Les nuances martensitiques contiennent entre 9% et 12% de chrome et ont donc pour particularité l'apparition d'une transformation de phase ferrite (α) – austénite (γ) au-dessus de 800°C. La phase martensitique est obtenue grâce à un refroidissement rapide (trempe) qui suit le maintien de la température dans le domaine austénitique. La transformation de phase $\alpha - \gamma$ facilite considérablement la mise en forme de pièces, telle que les tubes de gaine, car elle permet de « régénérer » la microstructure du matériau après des passes durcissantes de laminage à froid [45]. Elle réinitialise la microstructure et permet d'effacer les défauts introduits ainsi que les textures morphologiques et cristallographiques éventuellement générées lors de l'élaboration [46]. Il en résulte des propriétés mécaniques assez isotropes. Les effets de cette transformation de phase sont à évaluer en situation accidentelle. Enfin, en raison de leur teneur en chrome plus faible, la résistance à la corrosion de ces nuances est modérée et suscite encore des questions, en particulier pour le retraitement du combustible² [47].

Les nuances ferritiques contiennent entre 13% et 20% de chrome. Cette teneur élevée en chrome leur confère une très bonne résistance à la corrosion, ce qui est un atout pour leur fonctionnement en réacteur et pour le retraitement du combustible. Ces nuances ne présentent pas de transformation de phase et restent ferritiques entre la température ambiante et la température de fusion. En revanche, l'absence de transformation de phase ne permet plus d'effacer les défauts et les textures de déformation. Ceci rend la mise en forme de ces nuances beaucoup plus complexes, et il en résulte souvent une microstructure anisotrope et très déformée. Seule l'activation de mécanismes de recristallisation peut permettre de réinitialiser la microstructure pour ne pas dépasser un taux d'érouissage critique (400 HV) au-delà duquel des fissures peuvent apparaître pendant le laminage [45], [48]. Or, la forte densité de nano-oxydes dans ces matériaux bloque le mouvement des joints de grains, ce qui rend la recristallisation particulièrement difficile à initier. De plus, la forte teneur en chrome de ces nuances les rend plus sensibles à des phénomènes de fragilisation après un maintien prolongé à haute température (vieillessement thermique). Une phase α' riche en chrome peut ainsi apparaître par démixtion $\alpha - \alpha'$ [49]. Cette démixtion est d'ailleurs accélérée par l'irradiation neutronique qui augmente la diffusion [50]. Les nano-oxydes servent de site de germination hétérogène pour la phase α' lors de vieillissements thermiques [51]. La précipitation d'une phase σ , riche en chrome, est également possible. Ces phases se présentent sous la forme d'amas nanométriques et semi-cohérents avec la matrice, qui vont contribuer à un durcissement excessif de l'acier et donc à sa fragilisation [52], [53]. Une teneur en chrome inférieure à 15% est généralement préférée pour limiter ces phénomènes.

Enfin, depuis quelques années, JAEA développe des aciers martensitiques à haute teneur en chrome (11% - 12%) [54]. Bien qu'il soit difficile de conserver la matrice martensitique avec des teneurs en chrome plus élevée que 9% - 10%, l'objectif est d'optimiser la composition chimique de manière à obtenir une nuance martensitique avec une fraction de ferrite résiduelle.

² Le retraitement du combustible se fait en immergeant la gaine dans un bain d'acide nitrique pour dissoudre le combustible.

Cela permet de combiner facilité de mise en forme, bonne résistance à la corrosion et bon comportement en fluage.

I.2 Métallurgie des aciers ODS

Pour obtenir une dispersion fine (nanométrique) et homogène des renforts dans une matrice de fer, il est nécessaire d'utiliser un procédé d'élaboration complexe dont les étapes sont présentées sur la Figure I-6. La microstructure des aciers ainsi fabriqués possède trois caractéristiques microstructurales principales : (i) la dispersion des nano-renforts, (ii) la taille et forme des grains, et (iii) la texture cristallographique. Leur évolution au cours de chaque étape sera décrite dans les parties suivantes.

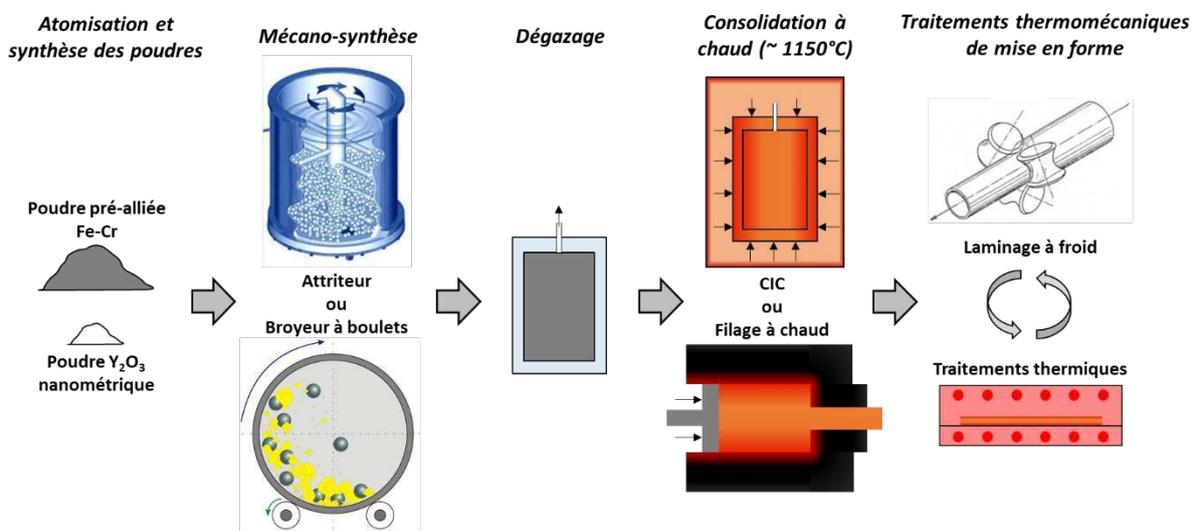


Figure I-6 : Procédé d'élaboration conventionnel des aciers ODS.

I.2.1 Procédé de fabrication conventionnel

I.2.1.1 La mécano-synthèse ou Mechanical Alloying (MA)

La solubilité de l'yttrium dans le fer est de 0.12% à $1320^\circ C$ et inférieure à 0.05% à $900^\circ C$ [55]. L'yttrium est donc très peu soluble dans le fer, même liquide, ce qui rend une élaboration par technique conventionnelle de fonderie difficile pour obtenir une dispersion fine et homogène de nano-oxydes d'yttrium.

La métallurgie des poudres est donc plus communément utilisée, en particulier la mécano-synthèse, procédé utilisé pour la première fois dans les années 1970 par Benjamin et Huet au cours duquel un mélange de poudres de départ est broyé [19], [56]. Ce mélange est constitué d'une poudre d'oxydes (renforts), avec la poudre contenant les éléments d'alliage (matrice) et qui peut se présenter sous deux formes principales :

- Une poudre pré-alliée atomisée (de taille micronique). Cette méthode est la plus communément utilisée.
- Un mélange de poudres d'éléments purs.

A noter que si l'ajout de titane ne se fait pas à l'atomisation, on utilise généralement une poudre TiH_2 . Il est communément admis que l'hydrogène s'élimine ensuite dans l'atmosphère de broyage ou lors des recuits.

Le broyage peut ensuite être réalisé par deux types de machine : un attriteur ou un broyeur à boulets. Le broyeur par attrition est composé d'une cuve statique contenant des boules en acier, entraînées par un axe en rotation équipé de bras. Le broyeur à boulets est composé d'une cuve tournante contenant les boules en acier. Dans les deux cas, on préfère un broyage réalisé sous atmosphère inerte d'argon ou réductrice d'hydrogène, afin de limiter la pollution [57].

Au cours du broyage, les particules de poudres sont fracturées, fortement écrasées et ressoudées à froid. Il en résulte une poudre de forme aplatie et irrégulière, constituée de grains beaucoup plus fins que dans les particules de poudre atomisées, initialement sphériques (Figure I-7).

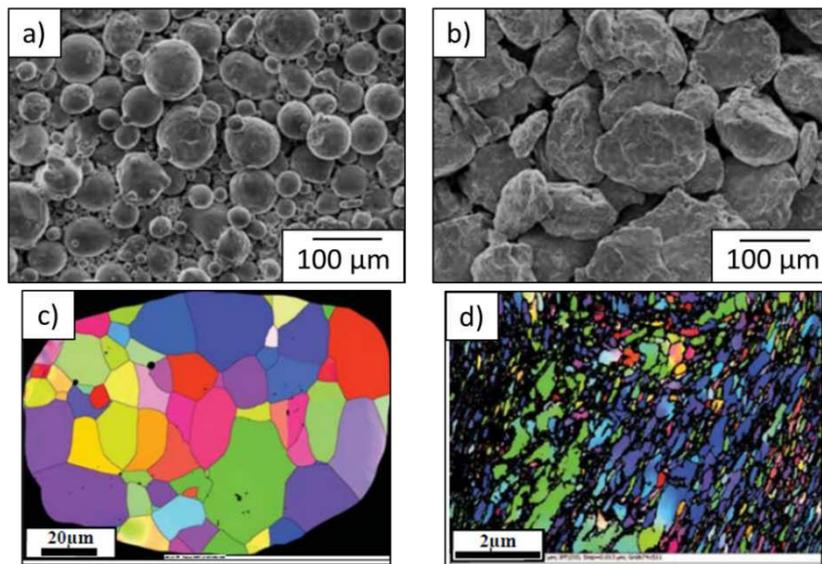


Figure I-7 : Observation au MEB de particules de poudre (a) après atomisation, (b) après co-broyage avec la poudre de renforts et cartographie EBSD d'une particule de poudre (c) après atomisation, (d) après co-broyage avec la poudre de renforts [58], [59].

Lors du broyage, l'yttrium et l'oxygène sont incorporés dans la poudre d'acier de manière très fine et relativement homogène. Les particules d' Y_2O_3 sont fragmentées, dissociées, puis dissoutes dans la matrice, ce qui conduit à la mise en solution de l'yttrium et l'oxygène dans la poudre d'acier bien au-dessus du seuil de solubilité normalement accessible [30], [60], [61]. Ceci est rendu possible par la grande quantité de défauts introduits par le broyage dans les grains de poudre (dislocations, lacunes...) [62]. D'après les observations de certains auteurs, cette mise en solution peut apparaître sous la forme d'amas Y-O ultrafins inférieurs à 1 nm (échelle quasi atomique puisque le paramètre de maille de l' Y_2O_3 est 1,06 nm) [63]–[66]. Toutefois, d'autres études sur des aciers volontairement sur-renforcés en Y_2O_3 (10% à 25%) ont pu mettre en évidence des particules amorphes riches en yttrium restant dans la poudre [67]–

[69]. Ceci peut suggérer que certaines particules fragmentées restent dans la matrice et que la mise en solution peut avoir une limite à de fortes teneur en Y_2O_3 .

Les paramètres de broyage utilisés ne sont pas toujours identiques d'une entité effectuant l'opération à l'autre, et dépendent beaucoup de l'appareil utilisé. Néanmoins, il est désormais admis que pour obtenir une dispersion fine de nano-précipités, il est nécessaire de réaliser un broyage à haute intensité pendant une longue durée (20 à 40 heures en général). Une revue complète des procédés de broyage et de mécano-synthèse est disponible en référence [70].

Un des inconvénients de la mécano-synthèse est l'ajout d'impuretés à la poudre (principalement du carbone, de l'azote, et un excès d'oxygène), en particulier avec des durées de broyage aussi longues. Ces pollutions viennent de l'atmosphère, jamais totalement inerte, et des outillages de broyage (boules d'acier, cuve etc...) [57], [71], [72]. Elles peuvent aussi venir des résidus de broyages précédents [73], [74].

Enfin, des études plus récentes ont montré qu'il était possible de réaliser un broyage cryogénique en refroidissant la température du gaz inerte entre -70°C et -150°C [75], [76]. Cela permet de faciliter la fracturation des grains de poudre en la fragilisant. Il en résulte un broyage plus rapide, et le matériau consolidé aurait une taille de grains et de nano-renforts plus fine [77]–[79]. Cependant le dispositif semble plus délicat à mettre en place et la technique est encore en cours de développement. De plus, elle semble induire une pollution plus importante de la poudre [80].

I.2.1.2 Dégazage

La poudre obtenue par mécano-synthèse est souvent placée dans une capsule en acier doux puis dégazée à chaud. Les paramètres du dégazage varient selon l'élaborateur. Généralement, il est effectué entre 300°C et 800°C pendant 2h à 24h, sous une pression de 10^{-4} à 10^{-6} mbar [57], [61], [63], [73], [81]. Le dégazage permet notamment de limiter la présence de porosités et de pollutions (oxygène, azote) après l'étape suivante de consolidation.

I.2.1.3 Consolidation à chaud

L'étape de consolidation à chaud permet d'obtenir un matériau dense à partir d'une poudre. Elle se fait en général sous une forte contrainte mécanique et à haute température (1000°C – 1150°C). Pendant le traitement thermique on observe la précipitation des nano-oxydes. Il existe trois procédés de consolidation à chaud :

- Le filage à chaud : Une pression est appliquée sur l'extrémité de la poudre encapsulée afin de contraindre son passage dans une filière de faible diamètre. Une première phase de compaction et de mise en température a lieu avant le passage dans la filière. Cette technique est particulièrement adaptée pour réaliser des ébauches de tubes ou de barres.
- La Compression Isostatique à Chaud (CIC) : Elle consiste à mettre en température et à appliquer une pression uniformément répartie (entre 100 et 200 MPa en général) sur la poudre pendant une durée d'environ 1h à 3h.

- Le Spark Plasma Sintering (SPS) : Une pression uni-axiale est appliquée à la poudre encapsulée entre deux électrodes. Elle est en même temps chauffée par effet Joule grâce au courant qui la traverse.

Le Tableau I-2 résume les différentes microstructures, les avantages et les inconvénients de chaque procédé de consolidation.

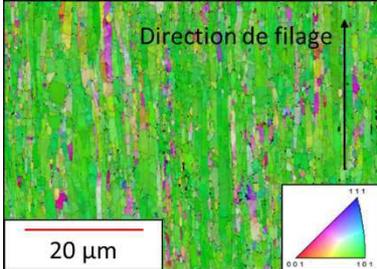
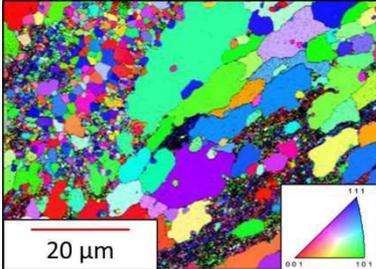
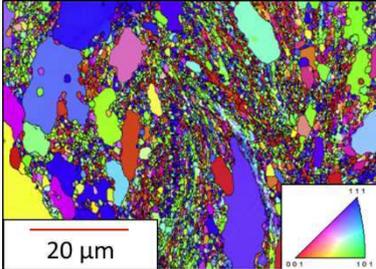
Filage [48], [82], [83]	CIC [84]	SPS [81], [85]
<p>Microstructure :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Grains allongés selon la direction de filage. • Grains micrométriques et sub-micrométriques. • Texture cristallographique <110> selon la direction de filage. 	<p>Microstructure :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Grains equiaxes. • Taille de grain bimodale. 	<p>Microstructure :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Grains equiaxes. • Taille de grain bimodale.
<p>Avantages :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bien adaptée à la réalisation de géométries simples (tubes, barres). 	<p>Avantages :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Microstructure et propriétés mécaniques isotropes. • Géométrie des pièces peut être plus complexe. 	<p>Avantages :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Microstructure et propriétés mécaniques isotropes. • Temps de consolidation plus court.
<p>Inconvénients :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Forte anisotropie de la microstructure et des propriétés mécaniques. 	<p>Inconvénients :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Légère porosité résiduelle possible. 	<p>Inconvénients :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Réalisation de pièces à géométries simples et de petites dimensions. • Légère porosité résiduelle possible.
		
<p>Figure I-8 : Cartographie d'orientation EBSD d'un ODS Fe14Cr1W filé (section parallèle à la direction de filage) [48]</p>	<p>Figure I-9 : Cartographie d'orientation EBSD d'un ODS Fe14Cr1W obtenu par CIC [84]</p>	<p>Figure I-10 : Cartographie d'orientation EBSD d'un ODS Fe14Cr1W obtenu par SPS [86]</p>

Tableau I-2 : Résumé des caractéristiques de chaque procédé de fabrication.

I.2.1.4 Traitements thermomécaniques

Dans la majorité des cas, l'ébauche d'une pièce consolidée (tube ou plaque) est mise en forme par laminage pour obtenir les dimensions souhaitées. La gaine d'acier doux entourant l'ébauche doit être préalablement dissoute par attaque chimique. La mise en forme se fait dans un laminoir qui réduit l'épaisseur de la pièce, à froid, pour éviter les problèmes de fissurations à chaud. Cependant après chaque passe de laminage, la pièce se durcit du fait de l'écrouissage. Or au-delà d'une dureté critique (environ 400 Hv) il y a risque de fissuration [45]. Il est donc nécessaire d'effectuer des traitements thermiques de détensionnement entre chaque passe pour faciliter la mise en forme et éviter d'endommager l'ébauche. Comme le filage, le laminage induit une microstructure anisotrope avec des grains allongés et une texture de fibre α (direction cristallographique $\langle 110 \rangle$ des grains parallèles à la direction de laminage) [87].

Différents traitements thermiques finaux peuvent être appliqués à la pièce pour modifier sa microstructure et ses propriétés mécaniques. Pour les nuances inférieures à 12% de chrome, la transformation de phase facilite la réinitialisation de la microstructure. Pour les nuances supérieures à 12% de chrome, la recristallisation est plus difficile à initier (voir section I.1.3). Cette problématique a été étudiée dans le cadre de la thèse de B. Harry notamment [48].

I.2.2 La précipitation dans les aciers ODS

Le durcissement structural est largement utilisé en métallurgie. Il consiste en la formation de phases thermodynamiquement stables qui permettent de durcir l'alliage de base. Les précipités γ' Ni_3Al sont utilisés dans les alliages base nickel, les Al_2Cu et Mg_2Si dans les alliages d'aluminium [88], ou encore des nitrures et carbures dans certains aciers [89]. Les précipités servent de point d'ancrage aux dislocations et aux joints de grains, l'effet durcissant est directement relié à l'interaction entre ceux-ci. L'efficacité des renforts dépend de plusieurs caractéristiques clés :

- Leur **taille** et leur **densité** : Ces paramètres sont directement reliés aux propriétés mécaniques de l'alliage. Une dispersion de précipités la plus fine et la plus dense possible conduira à un effet durcissement d'autant plus fort.
- Leur **stabilité en température** (et **sous irradiation**) : Pour contribuer au renforcement des propriétés mécaniques à haute température, et en particulier la résistance au fluage, il est essentiel que la taille et la densité des précipités restent stables sous de telles conditions.
- Leur **nature chimique** et **cristallographique** : C'est la nature des précipités qui déterminera les deux caractéristiques précédentes dans une matrice donnée. De plus, des précipités de même nature peuvent présenter des stœchiométries ou structures différentes et donc des propriétés différentes.

Pour les aciers ODS, l'Yttria ou Ytrine (Y_2O_3) a été choisi pour sa grande stabilité thermodynamique. Les éléments sont mis en solution solide lors du broyage, puis précipitent pendant la montée en température lors de la consolidation [44], [61], [63], [90]. Il apparaît que les nano-renforts précipitent entièrement après un simple traitement thermique d'une heure sur

la poudre, à des températures inférieures à 1000°C. La précipitation est bien souvent finalisée avant la consolidation complète du matériau. Cependant, comme la solubilité de l'oxygène dans la ferrite est faible [91], plusieurs types d'oxydes peuvent se former et l'état de précipitation dépendra de la composition chimique de l'alliage, en particulier des éléments d'addition. De ce fait, la microstructure des aciers ODS peut devenir assez complexe avec la présence de populations de précipités différentes en composition et en taille.

I.2.2.1 Précipitation grossière

Il existe une précipitation grossière (plusieurs dizaines de nm à quelques μm) principalement composée de carbures et d'oxydes [92]. De par leur taille, ces précipités participent peu au durcissement et sont souvent localisés aux joints de grains, ce qui peut avoir un effet négatif sur les propriétés mécaniques telles que la ductilité du matériau et la résilience. On cherche généralement à limiter cette précipitation.

Le carbone, en faible teneur dans les aciers ferritiques ODS, est souvent une pollution au cours des étapes du procédé de fabrication, et principalement par la mécano-synthèse [57], [71]. Cet apport entraîne la formation de carbures de type M_{23}C_6 riches en chrome, de forme souvent allongée [93]. Des traitements thermomécaniques adaptés peuvent permettre de réduire leur nombre et modifier leur morphologie en passant à des carbures globulaires [94].

L'addition de titane dans les aciers ODS est très utile pour former les précipités Y-Ti-O, mais elle entraîne la présence d'oxyde de titane de type TiO_2 [43], [95]–[97]. Ces précipités sont sphériques, de taille généralement supérieure à 30 nm et peuvent même être microniques. Oksiuta et al. suggèrent de limiter la teneur en titane à des taux inférieurs à 0.5% en raison d'une fragilisation trop importante de l'acier par les oxydes grossiers TiO_2 pour les teneurs plus élevées [98].

Historiquement, l'aluminium a été ajouté dans les aciers ODS pour améliorer la résistance à la corrosion et on trouve dans ces nuances des oxydes de type (Al-Y-Ti-O). Ils sont souvent plus grossiers et certains oxydes d'aluminium peuvent atteindre des tailles microniques [95], [99]. On retrouve des nuances avec de l'aluminium dans les alliages développées pour les Accident Tolerant Fuel (ATF) avec des teneurs comprises entre 3 et 5 % [100].

I.2.2.2 Précipitation fine

Les précipités les plus fins (< 20 nm) qui contribuent le plus au durcissement structural sont localisés à l'intérieur des grains et sont de type $\text{Y}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ ou Y_xO_z .

Après avoir étudié l'effet de différents éléments d'addition (Ti, Nb, V, Zr) dans les aciers ODS, les équipes de Ukai furent les premières à constater que l'ajout de titane, et dans une moindre mesure de zirconium, permettait d'affiner la taille des nano-précipités [30]. Ratti et Ribis ont précisé que cet effet provenait d'une plus grande résistance à la coalescence des pyrochlore ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) par rapport aux phases Y_2O_3 [44], [101]. Dans le cas d'un simple ajout d' Y_2O_3 dans la matrice d'acier sans titane, la taille des nano-oxydes est centrée autour de 10 –

15 nm après consolidation. L'ajout de titane en faible quantité (< 1%) suffit à réduire la taille des nano-renforts autour de 2 – 5 nm. Depuis, de nombreuses études ont confirmé ces observations [28], [44], [63], et plusieurs phases de nano-renforts ont été identifiées. Parmi les structures Y-Ti-O et Y-O connues, le Tableau I-3 résume celles ayant été observées dans les aciers ODS [102].

	Groupe d'espace	Système cristallin	a (Å)	b (Å)	c (Å)
α -Y ₂ TiO ₅	Pnma	Orthorhombique	10.35	3.70	11.25
β -Y ₂ TiO ₅	P6 ₃ /mmc	Hexagonal	3.61	3.61	11.84
Y ₂ Ti ₂ O ₇	Fd3m	Cubique	10.09	10.09	10.09
YTiO ₃	Pnma	Orthorhombique	5.33	5.62	7.60
Y ₂ O ₃	Ia3	Cubique	10.6	10.6	10.6

Tableau I-3 : Caractéristique des structures Y-Ti-O et Y-O connues et identifiées dans les aciers ODS.

Il est très difficile de déterminer si toutes ces phases sont présentes quel que soit l'acier ODS, et en quelles proportions. En effet, de par la taille nanométrique des précipités, et le nombre de nuances différentes, les caractérisations sont délicates.

Analyse de résidus extraits par dissolution chimique de la matrice

Les premières études indiquant l'existence de particules Y₂Ti₂O₇ ou Y₂TiO₅ sont basées sur la technique d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de résidus extraits par dissolution chimique de la matrice. Des pics de diffraction correspondant à ces structures apparaissent sur des nuances à 12 – 13% de chrome [28], [63]. L'étude du rapport Y/Ti au sein de chaque renfort par des pointés de spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS) mènent à la conclusion que les nanoparticules ont des compositions Y_xTi_yO_z variées, non stoechiométriques, proches des structure d'équilibre Y₂Ti₂O₇ et Y₂TiO₅ [43], [103], [104].

Microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR)

Le développement du (MET-HR) permet désormais d'imager des particules de très faible diamètre (1 – 5 nm). La composition chimique de ces particules peut ensuite être déterminée par EDS ou par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). La structure cristalline peut quant à elle être identifiée par mesure des distances inter-réticulaires à partir des clichés de diffractions. La présence d'Y₂O₃ n'a été rapportée par ces méthodes que sur des nuances ne contenant pas de titane, ou après traitement thermique d'1h à 1300°C [105], [101]. Dans les nuances contenant du titane, les études menées par MET-HR sur les nanoparticules de l'ordre de 5 nm de diamètre, rapportent en grande majorité la présence de la structure pyrochlore Y₂Ti₂O₇, quelque fois d'Y₂TiO₅, et plus rarement d'YTiO₃ [43], [102], [101], [106]–[109].

La sonde atomique tomographique (SAT)

L'utilisation de la SAT permet de détecter et d'analyser chimiquement des particules d'à peine 1 à 2 nm de diamètre. Les premières caractérisations par les équipes d'ORNL ont montré l'existence d'une quasi solution solide et de quelques amas $Y_xTi_yO_z$ non stœchiométriques, et différent légèrement des analyses MET-HR en ce sens [36], [37].

La diffusion de neutrons ou rayons X aux petits angles (respectivement DNPA ou DXPA)

La DNPA et la DXPA sont largement utilisées pour la caractérisation des aciers ODS. Elles permettent d'obtenir des informations chimiques et statistiques sur la dispersion des nano-renforts [44], [110]. Ainsi, la présence d' $Y_2Ti_2O_7$ ou d' Y_2TiO_5 a déjà été rapportée [61], [111]. Associés aux analyses d'images par MET, ces techniques ont permis d'établir que la densité des nanoparticules est de l'ordre de $10^{23} - 10^{24} m^{-3}$.

Sakasegawa et al. ont proposé une corrélation entre la nature et la taille des précipités qui est présentée en Figure I-11. Bien qu'imparfaite car la valeur du rapport Y/Ti y est toujours inférieure à 1 pour les plus petites particules, ne prenant donc pas en compte la phase Y_2TiO_5 , cette analyse reflète relativement bien les observations dans les aciers ODS.

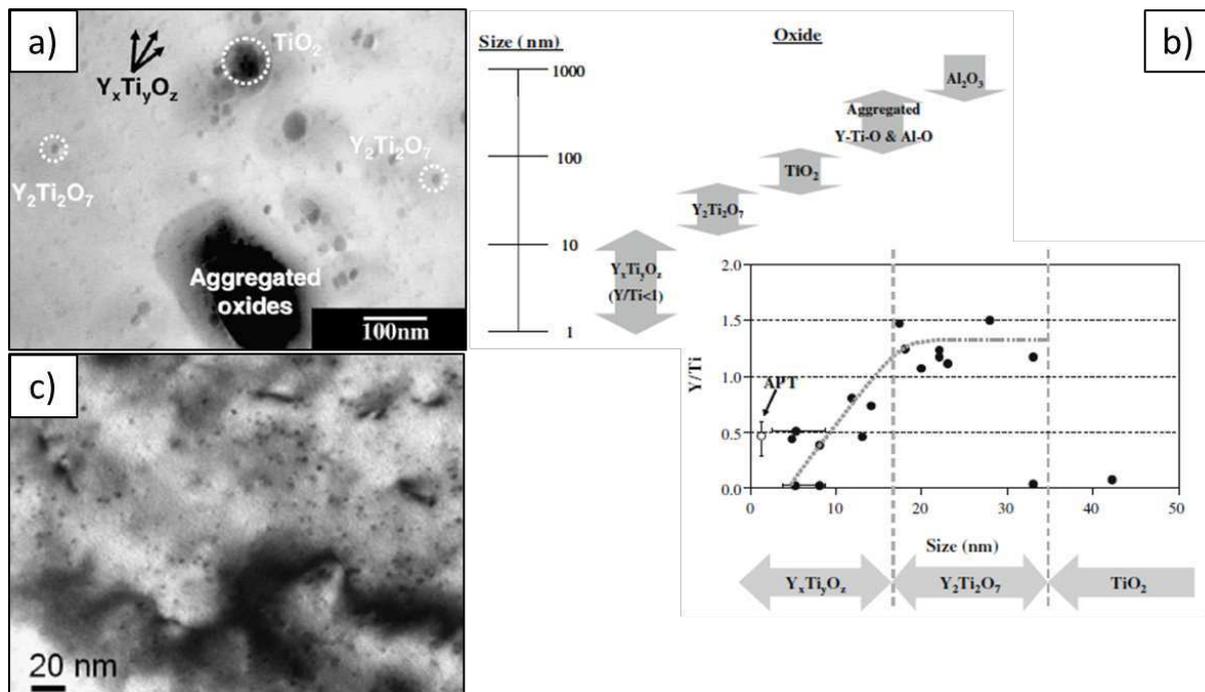


Figure I-11 : Image MET d'une réplique extractive des particules contenues dans le MA957 (a), Illustration de la relation entre taille et nature des nanoparticules (b) [95], image MET montrant des nanoparticules contenues dans la nuance CEA J05 brut de filage [112] (c).

On peut aussi noter d'autres facteurs pourraient influencer la taille et la nature des nano-oxydes :

- La **composition chimique de la matrice**, en particulier le **taux de chrome** : En comparant la taille médiane des nano-oxydes dans une nuance Fe-Ti- Y_2O_3 et une nuance

Fe-14Cr-Ti-Y₂O₃, London et al. montrent que celle-ci passe de 7.7 nm à 3.7 nm respectivement [113].

- **L'excès en oxygène** : Ohtsuka et al. ont observé l'effet de l'excès d'oxygène dans l'alliage sur la nature et taille des précipités ainsi que sur les propriétés en fluage. Ils en concluent qu'il existe une teneur optimale en oxygène, relativement à la teneur de titane déjà présente dans le matériau [104]. Par ailleurs, Thual et al. suggèrent que l'équilibre des nano-phases est lié au ratio (Ti+Y)/O [108]. Pour un tel ratio supérieur ou égal à 1, la phase pyrochlore Y₂Ti₂O₇ est attendue. En augmentant la teneur en oxygène, la phase Y₂TiO₅ serait favorisée, et avec un excédent d'oxygène plus élevée, c'est la phase YTiO₃ qui serait privilégiée.

I.2.2.3 Stabilité des nano-précipités

I.2.2.3.1 Stabilité en température

De manière générale, les précipités au sein d'un matériau porté à haute température coalescent selon un mécanisme de murissement d'Ostwald afin de minimiser l'énergie de surface. La taille des précipités augmente et leur densité diminue.

Une caractéristique singulière des nano-oxydes dans les aciers ODS est leur grande stabilité en température. Non seulement d'un point de vue thermodynamique (ils ne se dissolvent pas), mais aussi cinétique de par leur résistance à la coalescence jusqu'à très haute température. De nombreuses études sur l'évolution en température des nano-précipités dans les aciers ODS ont été réalisées. On peut noter les principaux résultats suivants :

- La présence de titane augmente significativement la résistance à la coalescence des nano-précipités. Ratti et al. observent une coalescence des précipités dès 1100°C pour une nuance sans titane, contre 1300°C pour une nuance avec titane [44]. Ribis et al. observent au MET des phases Y₂O₃ quatre fois plus large que celles d'Y₂Ti₂O₇, ce qui confirme la meilleure résistance à la coalescence des phases Y-Ti-O par rapport aux phases Y-O [101].
- Les nano-oxydes du système Y-Ti-O commencent à coalescer à partir de 1300°C. Zhong et al. montrent qu'un traitement thermique à 1250°C pendant 10h n'altère quasiment pas leur distribution de taille dans un acier ODS Fe-14Cr-1W-0.3Ti, cependant, à 1400°C pendant 1h, leur taille double [114].
- Conformément aux deux points précédents, le rapport Ti/Y a une forte influence sur la résistance à la coalescence. Zhong et al. observent que la coalescence est accélérée si ce rapport est inférieur à 1 [115].
- Dans le cas des ODS à changement de phase (nuances martensitiques ou ferrito-martensitiques 9Cr à 12Cr) la coalescence des nano-phases dans le domaine austénitique est plus rapide que dans le domaine ferritique, même pour les phases pyrochlore [90]. On note que les nano-oxydes dans les nuances martensitiques sont ainsi plus grossiers que dans les nuances ferritiques.

Dans la littérature, la résistance à la coalescence des nano-oxydes est principalement expliquée par :

- Le très faible coefficient de diffusion de l'yttrium dans le fer- α ($1.1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $3.8 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 1100°C et 1300°C respectivement), qui limite la cinétique de croissance des oxydes contenant de l'yttrium [101].
- La faible solubilité de l'oxygène dans la matrice.
- Le degré de cohérence avec la matrice (un atome de soluté s'attachera moins facilement à une interface cohérente plutôt qu'incohérente). Des corrélations d'orientation entre matrice et nano-oxydes $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ou Y_2O_3 ont été observées dans plusieurs études au MET [105], [101], [106]. Cette cohérence peut être perdue pour des particules trop larges. Plus l'interface avec la matrice est cohérente, plus l'énergie d'interface en sera diminuée, ce qui réduit l'effet Gibbs-Thompson et atténue la coalescence. Ribis et al. déterminent l'énergie d'interface de l' $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($260 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) et celle de l' Y_2O_3 ($350 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), qui apparaît inférieure [101]. Ces énergies correspondent à des interfaces semi-cohérentes. Ceci ne permet d'expliquer que partiellement la différence de stabilité entre ces deux phases.
- La cristallographie spécifique des nano-oxydes formés.

I.2.2.3.2 Stabilité sous irradiation

La stabilité des nano-oxydes sous irradiations neutroniques ou aux ions a beaucoup été étudiée dans la littérature. Une large synthèse de ces travaux peut notamment être trouvée dans la thèse de M.-L. Lescoat [116], ou dans la revue de Odette et al. [21].

Les résultats sont relativement variés. Quelques rares auteurs observent une dissolution des nano-oxydes à de faibles doses ($< 60 \text{ dpa}$) ou une diminution de leur taille à 150 dpa [117], [118]. Néanmoins, la grande majorité des études indique une bonne stabilité (ou légère coalescence et baisse de la densité) des nano-oxydes à de fortes doses ($> 100 \text{ dpa}$) et à hautes températures ($> 400^\circ\text{C}$) [119]. Les travaux de M.-L. Lescoat ont par exemple montré que les nano-renforts sont toujours présents et que leur nature, taille ou densité évoluent peu après irradiation aux ions à 150 dpa et 500°C [120].

I.2.3 Procédés alternatifs

La voie d'élaboration conventionnelle des aciers ODS décrite dans cette section a prouvé sa capacité à générer une distribution très fine de nano-précipités dans une matrice ferritique, avec un taux de renfort optimal entre 0.2% et 0.3% . Elle permet d'obtenir des propriétés mécaniques très satisfaisantes pour des applications à hautes températures dans diverses industries, en particulier dans le nucléaire. Cependant, la commercialisation des aciers ODS est aujourd'hui très limitée en raison de la technicité et du coût de ce procédé d'élaboration.

L'élaboration par mécanosynthèse conduit à des microstructures très spécifiques et il serait intéressant de pouvoir simplifier la gamme de fabrication. Dans ce contexte, plusieurs équipes de recherche essaient de développer une voie d'élaboration alternative, souvent pour éviter la mécanosynthèse.

Les méthodes conventionnelles de fonte ont échoué à produire des ODS car, dans le bain fondu, les particules d'oxydes s'agglomèrent et se concentrent en surface du lingot. Ceci est attribué à l'énergie d'interface élevée entre l' Y_2O_3 et l'alliage Fe-Cr liquide (angle de contact

supérieur à 90°), ainsi qu'à la plus faible densité de l' Y_2O_3 (5.03 g/cm³) par rapport au système Fe-Cr [121]. Cependant, quelques équipes à travers le monde ont essayé d'améliorer cette méthode à partir de techniques de solidification rapides associées à une agitation électromagnétique [122]–[125].

Une autre méthode alternative consiste à atomiser une poudre pré-alliée contenant déjà l'yttrium et le titane. Cette poudre est ensuite oxydée en surface soit pendant atomisation grâce à un gaz réactif Ar-O₂ (Gas atomization reaction synthesis, e.g. GARS) [126], soit après un traitement thermique sous atmosphère oxygénée (Surface Treatments of gas Atomized powder followed by Reactive Synthesis, e.g. STARS) [127]–[129]. Cette fine couche enrichie en oxydes métastables est utilisée comme réserve d'oxygène pour le matériau consolidé. Après des traitements thermomécaniques adaptés, ces oxydes métastables riches en chrome et en fer peuvent se dissocier pour former les oxydes d'intérêts Y-Ti-O.

Enfin, du fait de l'essor récent des technologies de fabrication additive, ces nouvelles méthodes de consolidation à partir de poudres sont étudiées pour l'élaboration d'aciers ODS depuis les années 2010 [130]–[132]. Sans forcément égaler les propriétés en fluage des aciers ODS obtenus avec le procédé conventionnel, ces techniques pourraient permettre d'atteindre un compromis intéressant entre performances du matériau et facilité de fabrication.

I.3 La fabrication additive des aciers ODS

La norme NF E 67-001 définit la fabrication additive (FA) comme « l'ensemble des procédés permettant de fabriquer couche par couche, par ajout de matière, un objet physique à partir d'un objet numérique ». Avant la fabrication, l'objet numérique représentant la pièce est modélisé sur un logiciel de conception assisté par ordinateur (CAO). Cet objet est ensuite découpé en tranches successives par un logiciel de tranchage. C'est ce dernier fichier qui permet à la machine de fabrication additive de construire l'objet.

Grâce à la révolution numérique des années 1980, le premier brevet sur la fabrication additive est déposé en 1984 par l'équipe de Jean-Claude André. Cependant, ce n'est qu'à partir des années 2010 que la précision de l'impression et la maturité des procédés permettent d'envisager une production en série de pièces manufacturées. Elles présentent désormais une alternative aux procédés de fabrication traditionnels, dits « soustractifs », qui nécessitent des outillages dédiés et des ébauches brutes de matière. Ces technologies offrent donc un potentiel gain de temps et d'argent, mais le premier intérêt de la fabrication additive est la possibilité de réaliser des géométries complexes en une seule opération. Ceci ouvre la voie à de nouvelles libertés de conception : on peut imaginer des pièces avec une nouvelle complexité géométrique, hiérarchique ou fonctionnelle permettant par exemple de diminuer le poids d'une structure, le nombre de composants dans un assemblage, ou encore le nombre de soudures nécessaires [133].

En ce sens, la FA touche tous les domaines de l'industrie, et le nucléaire commence à s'y intéresser. On sait par exemple que les soudures sont souvent des zones critiques en fonctionnement, et les futurs réacteurs tel que la fusion pourraient faire appel à des composants

complexes constitués de canaux internes (première paroi face au plasma). Les bénéfices que pourrait apporter la FA sont donc en lien avec les problématiques du nucléaire.

Il existe désormais une multitude de procédés de FA permettant d'élaborer des pièces à partir de matériaux polymères, métalliques, ou même céramiques. Pour l'élaboration d'aciers ODS, nous nous intéresserons seulement aux principaux procédés de FA métallique ayant un intérêt particulier.

I.3.1 Les procédés de fusion laser

Les procédés de FA métalliques sont classés en deux familles : les procédés de fusion sur lit de poudre ou *powder bed fusion* (PBF), et les procédés de déposition directe d'énergie ou *Direct Energy Deposition* (DED). Ces procédés font passer le matériau par une étape de fusion puis de solidification. Pour les procédés PBF, la poudre métallique est étalée puis fondue par une source d'énergie aux endroits choisis, couche par couche. Pour les procédés DED, le métal (poudre ou fil), projeté dans la source d'énergie, est fondu et déposé couche par couche. La source d'énergie peut être un faisceau laser ou un faisceau d'électrons. Nous nous intéresserons seulement aux techniques utilisant un faisceau laser et une poudre métallique.

I.3.1.1 Description des procédés

I.3.1.1.1 La fusion laser sur lit de poudre ou Selective Laser Melting (SLM)

Le *Selective Laser Melting* (SLM) ou encore *Laser Powder Bed Fusion* (LPBF) est le procédé de fabrication additive le plus commun. Une couche fine (20 à 100 μm) de poudre métallique provenant d'un plateau d'approvisionnement est étalée par une raclette (ou un rouleau) sur le plateau de fabrication, où un laser vient balayer une surface souhaitée et faire fondre la poudre. Le plateau d'approvisionnement s'élève ensuite d'une hauteur correspondant à l'épaisseur de couche choisie, et le plateau de fabrication s'abaisse de cette même hauteur. En répétant ces opérations de manière itérative, un objet en 3 dimensions est ainsi élaboré couche par couche. Ce procédé, illustré en Figure I-12, est réalisé dans une enceinte fermée et sous atmosphère inerte.

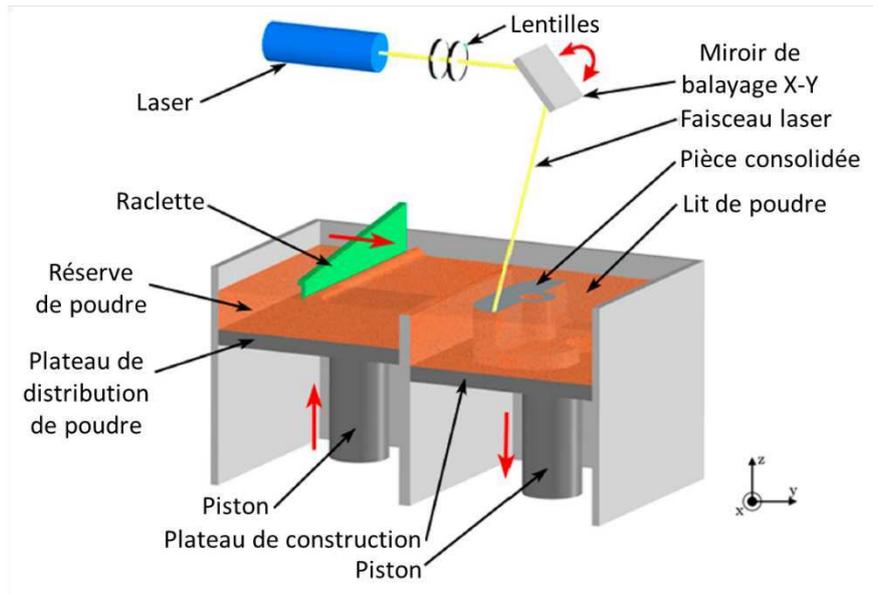


Figure I-12 : Illustration du procédé SLM [134]

Un avantage du procédé SLM est de pouvoir récupérer la poudre non fondue une fois la construction finie. La pièce finale est attachée au substrat sur lequel elle a été construite.

I.3.1.1.2 La projection laser ou Direct Metal Deposition (DMD)

Le Direct Metal Deposition (DMD) ou encore Laser Metal Deposition (LMD) est un procédé de fabrication additive commun dérivé des techniques de revêtement. La poudre métallique est projetée de manière coaxiale au laser sur le plateau de fabrication (substrat) à partir d'un gaz vecteur inerte, qui permet en même temps d'éviter l'oxydation. La poudre est ainsi directement injectée dans le bain fondu formé par l'interaction laser – matière. La buse balaye la surface à construire avant de passer à la couche suivante. Ce procédé est réalisé dans une enceinte fermée et est illustré en Figure I-13.

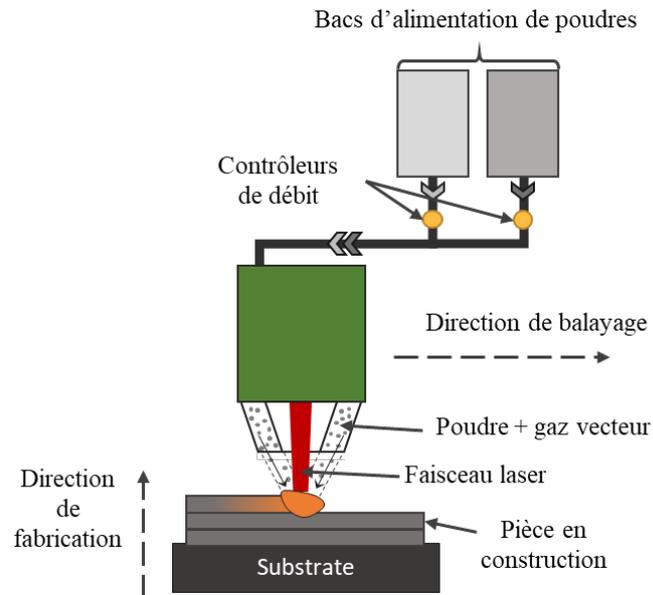


Figure I-13 : Illustration du procédé DMD.

Un avantage du procédé DMD est de pouvoir utiliser plusieurs distributeurs de poudre. Il est ainsi possible de projeter deux matériaux différents l'un après l'autre ou en même temps, afin de fabriquer un bi-matériau ou un matériau à gradient de composition. Il n'est en revanche pas possible de récupérer les résidus de la poudre projetée. Comme en SLM, la pièce finale est attachée au substrat sur lequel elle a été construite.

I.3.1.2 Paramètres procédé

Les procédés de FA métallique laser sont difficiles à maîtriser car ils impliquent un grand nombre de paramètres. Il est essentiel de comprendre les effets et les interactions de ceux-ci pour obtenir une pièce avec les propriétés souhaitées.

Qualité de la poudre

La qualité de la poudre est le premier paramètre et l'un des plus essentiels à la qualité finale d'une pièce FA. Elle est déterminée par sa taille, sa forme, sa morphologie de surface, sa composition et le taux de porosités internes. Ces caractéristiques sont liées à d'importantes propriétés physiques de la poudre telle que l'absorption du laser, la coulabilité (comment la poudre coule) ou la densité apparente (comment la poudre se tasse). De manière générale, les particules sphériques améliorent la coulabilité et la densité apparente. Les particules avec une surface lisse sont plus favorables que celles avec des satellites ou autres défauts. Les particules plus fines améliorent la densité apparente en remplissant les interstices entre les particules plus larges, mais elles peuvent diminuer la coulabilité [134].

Les principales méthodes de production de poudre sont l'atomisation gazeuse et l'atomisation plasma. Il existe plusieurs déclinaisons de celles-ci qui donnent des qualités de poudre différentes.

La distribution de taille (granulométrie) nominale d'une poudre utilisée pour les procédés SLM et DMD est respectivement 10 – 45 μm et 20 – 200 μm [134].

Paramètres de la chambre de fabrication

Le premier paramètre de la chambre de fabrication est la nature du substrat sur lequel la pièce est construite. Dans certaines machines, ce substrat peut être chauffé et dans ce cas sa température est à prendre en compte.

Le second paramètre est l'atmosphère de la chambre. La nature du gaz et sa pureté peuvent fortement affecter le procédé, en particulier l'oxydation du métal. En DMD, le débit du gaz vecteur est aussi un paramètre essentiel, qui va déterminer le débit de poudre projetée D_p (g/min) à adapter avec d'autres paramètres de construction pour obtenir un rendement et une pièce correcte.

Paramètres laser et système optique

Les paramètres du laser sont les principaux paramètres des procédés SLM et DMD. On distingue la puissance P_{laser} (W), la vitesse de balayage V_{laser} (mm/s), et le diamètre d_{laser} (μm) du faisceau laser. Ce dernier est en général fixé pour une machine donnée. Le type de laser dépend de l'absorptivité des matériaux utilisés. Pour les procédés de FA métallique laser, on utilise la plupart du temps des laser CO_2 ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) ou Nd:YAG ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$) [135].

Paramètres CAO

Les paramètres CAO de premier ordre sont l'écart vecteur e_v (μm) (i.e. l'écartement entre les différentes passes du laser) et l'épaisseur de couche ΔZ (μm). On définit en général l'écart vecteur de façon à ce que le recouvrement entre deux cordons de matière solidifiée soit suffisant. En SLM, l'épaisseur de couche est la longueur selon laquelle le plateau d'approvisionnement de poudre s'élève et celui de fabrication s'abaisse. En DMD, l'épaisseur de couche renvoie plutôt au déplacement de la buse, ou du substrat, selon l'axe de fabrication pour garder la distance entre le point focal du laser et la surface de la pièce relativement constante. Elle est à calibrer avec le rapport D_p / V_{laser} .

La stratégie de fabrication est aussi un paramètre important de la FA. La stratégie de fabrication fera référence ici à l'ensemble formé par le motif de balayage du laser et l'angle de rotation (ou décalage) de ce motif entre les couches n et $(n+1)$. Le motif de balayage le plus commun est constitué de lignes parallèles en aller-retour, dit « zigzag ». En SLM, on évite généralement d'avoir des lignes de balayage trop longues ($> 2 \text{ cm}$). Pour les grandes pièces, on utilisera plutôt un motif de lignes parallèles en quadrillage, dit « damier » et illustré sur la Figure I-14. Enfin, il est souvent préférable de tourner le motif d'un certain angle entre les différentes couches de façon à éviter ou limiter une anisotropie de construction dans le plan XY. Les angles de rotation les plus utilisés sont 45° , 67° ou 90° .

Enfin, bien que moins important, la position des différentes pièces à fabriquer sur le plateau et la définition des supports de construction sont des paramètres à ne pas négliger.

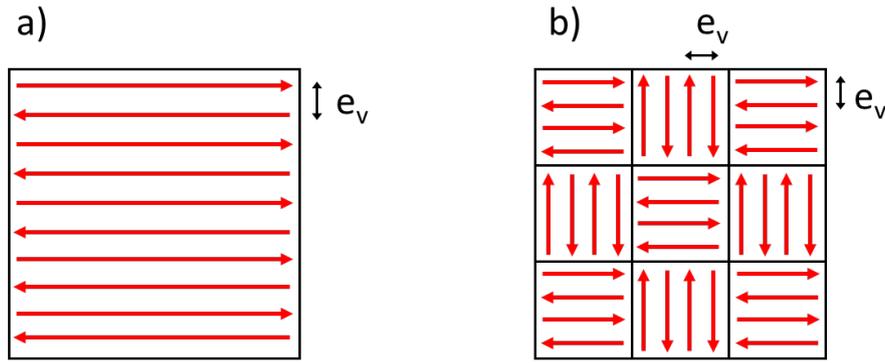


Figure I-14 : Illustration des motifs de balayage communs en zig-zag (a), et damier (b).

Lien entre les paramètres et comparaison SLM – DMD

Une relation souvent utilisée en FA métallique est celle reliant la densité surfacique ou volumique d'énergie aux principaux paramètres modifiables par l'utilisateur [135], [136]:

$$E_S = \frac{P_{Laser}}{V_{Laser} \cdot d_{laser}} \quad (J \cdot mm^{-2}) \quad (1)$$

$$E_{V,e} = \frac{P_{Laser}}{V_{Laser} \cdot e_v \cdot \Delta Z} \text{ ou } E_{V,d} = \frac{P_{Laser}}{V_{Laser} \cdot d_{laser} \cdot \Delta Z} \quad (J \cdot mm^{-3}) \quad (2a) \text{ ou } (2b)$$

Avec,

P_{laser} la puissance du laser (W),

V_{laser} la vitesse de balayage du faisceau laser ($mm \cdot s^{-1}$),

e_v l'écart vecteur (μm),

ΔZ l'épaisseur de couche (μm),

d_{laser} le diamètre du faisceau laser (μm).

L'utilisation de E_S , $E_{v,a}$ ou $E_{v,b}$ dépend des auteurs mais surtout du procédé. On utilise généralement $E_{v,e}$ en SLM, et E_S ou quelques fois $E_{v,d}$ en DMD [136]. Dans les chapitres suivants, on utilisera plutôt $E_{v,d}$. Une densité d'énergie appliquée trop faible conduit à des conditions de fusion insuffisantes, et donc à une pièce inexploitable. A l'inverse, une densité d'énergie trop élevée peut déstabiliser le bain fondu ou entraîner un mode de fusion dit « keyhole » : la température d'évaporation du métal est atteinte et une vaporisation d'une partie de l'alliage se produit. On considère donc généralement qu'il existe une plage optimale de densités d'énergie appliquées pour un matériau donné.

Cependant, cette notion de densité d'énergie est à manipuler avec précaution. Elle ne peut être optimisée que pour une stratégie de construction et une qualité de poudre donnée. De plus, certains auteurs ont montré que différentes valeurs de P_{laser} et V_{laser} pour une même valeur de $E_{v,e}$ donnaient des résultats très différents [137], [138]. En effet, $E_{v,e}$ ne permet pas de décrire la physique et la géométrie du bain fondu. De plus, elle ne permet pas de déterminer la transition entre mode de transfert de chaleur par conduction ou par « keyhole ». Ce paramètre est donc insuffisant pour décrire les procédés, mais utile pour avoir des plages de paramètres indicatives.

Une comparaison des paramètres en SLM et DMD est dressée dans le Tableau I-4.

	SLM	DMD
Diamètre du faisceau laser	30 – 100 μm	\sim mm
Puissance laser	50 – 1000 W	300 – 3000 W
Apport de matière	Lit de poudre Mise en couche ΔZ (μm)	Poudre projetée Débit de poudre D_p (g/min)
Granulométrie de la poudre	15 – 45 μm	20 – 200 μm
Atmosphère	Ar, $\text{N}_2 < 100$ ppm O_2	Ar, $\text{N}_2 < 50$ ppm O_2
Vitesse de balayage laser	0.1 – 5 m/s	0.002 – 0.1 m/s
Hauteur de couche	0.02 – 0.1 mm	0.1 – 2 mm
Largeur d'un cordon	0.1 – 0.3 mm	0.5 – 3 mm
Préchauffage du substrat	Chauffage du plateau optionnel ($< 400^\circ\text{C}$)	Possible par induction
Complexité et précision des pièces	Bonne	Moyenne
Matériaux	Base Fe, Ti, Ni, Al	Base Fe, Ti, Ni

Tableau I-4 : Comparaison des différents paramètres en SLM et DMD tirée de [135], [139], [140].

I.3.1.3 Bain fondu et solidification

Malgré les différences entre le SLM et le DMD, la fusion totale de la poudre implique que les principes métallurgiques sont équivalents pour les deux procédés. La solidification détermine la distribution des phases, la morphologie des grains et la précipitation. La solidification est gouvernée par la géométrie du bain fondu [134].

Pour assurer une bonne fabrication, les cordons solidifiés doivent avoir une bonne cohésion. Il est donc nécessaire de fondre un volume de matière suffisant qui permet de refusionner quelques couches précédentes (seulement une partie de la couche précédente en DMD), ainsi que d'assurer la continuité du bain fondu de manière à obtenir un recouvrement homogène et suffisant entre les cordons. De mauvaises conditions de fusion peuvent mener au phénomène de « balling » du bain fondu, qui est le résultat d'instabilités de capillarité dites de Rayleigh-Plateau. Si l'on modélise le bain fondu par un cylindre, cela signifie que celui-ci minimise son énergie de surface en se brisant en gouttelettes plus petites lorsque $L/D > \pi$, où L et D sont respectivement la longueur et le diamètre du cylindre [137].

La taille et la géométrie du bain fondu sont déterminées par le mode de transfert de chaleur et par les paramètres du procédé, principalement par la relation entre P_{laser} et V_{laser} . De manière générale, une augmentation du rapport $\frac{P_{laser}}{V_{laser}}$ augmente la taille du bain fondu. Une augmentation de V_{laser} allonge le bain fondu et diminue sa largeur. Il passe d'une forme

circulaire à une forme allongée de type « comète ». En régime de conduction, la profondeur du bain fondu est inférieure ou environ équivalente à sa largeur [141]. La profondeur du bain liquide est plus sensible à P_{laser} qu'à V_{laser} . En effet, la température maximale atteinte par un matériau chauffé par une source laser de type Gaussien est proportionnelle au rapport $\frac{P_{laser}}{\sqrt{V_{laser}}}$ [137], [141]. Ainsi, le régime de keyhole, au cours duquel la profondeur du bain devient supérieure à sa largeur, est plus fréquent pour des puissances laser élevées (> 200 W).

Dans les matériaux polycristallins, la croissance des grains se fait dans la direction parallèle au gradient de température, qui est normale à l'interface de solidification du bain fondu [135]. En SLM, le bain fondu est long et peu profond en raison des vitesses de balayages élevées. Le transfert de chaleur se fait donc vers le bas de la pièce, opposé à la direction de fabrication. Les grains croissent ainsi par épitaxie depuis les couches précédemment solidifiées, selon la direction de fabrication. En DMD, le bain fondu généralement moins allongé et plus profond est caractérisé par une courbure à son extrémité. La croissance des grains peut donc parfois être différente. Ces mécanismes sont illustrés sur la Figure I-15.

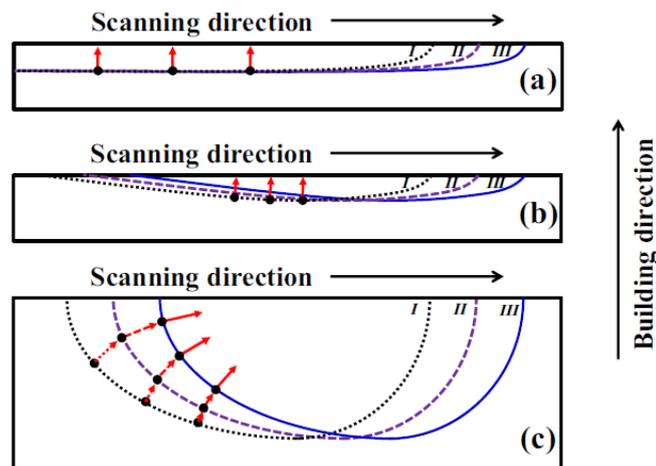


Figure I-15 : Illustration de la direction de croissance des grains dans un bain liquide typique de SLM (a) et (b), ou de DMD (c). Les marques I, II, III représentent la localisation du bain fondu en fonction de son avancée [135].

Enfin, il existe des mouvements convectifs du métal liquide à l'intérieur du bain fondu, connus sous le nom de flux Marangoni [135]. La tension de surface des alliages métalliques dépend de leur composition et de la température. Or, il existe un fort gradient de température au sein même du bain fondu, qui entraîne donc un gradient de tension de surface. Ce gradient de tension de surface crée une force qui tend à minimiser l'énergie d'interface du bain, et qui se traduit par ces mouvements convectifs. Ces mouvements convectifs peuvent avoir une influence non négligeable sur le bain fondu [142], [143].

I.3.1.4 Microstructure de FA laser

Le gradient thermique G (K/m) et la vitesse de solidification R (m/s) sont deux paramètres clés pour prédire la microstructure de solidification. Le rapport G/R détermine la

morphologie de solidification et le produit $G \cdot R$ (i.e. la vitesse de refroidissement) la taille de la microstructure de solidification [144]. Ceci est représenté par des cartes de solidification comme illustré en Figure I-16. Les procédés de FA laser sont caractérisés par de forts gradients thermiques et des vitesses de refroidissement élevées ($\sim 10^3 - 10^4$ K/s en DMD et $\sim 10^5$ à 10^6 K/s en SLM) comparés au procédé traditionnel de fonte ($10^0 - 10^2$ K/s) [135].

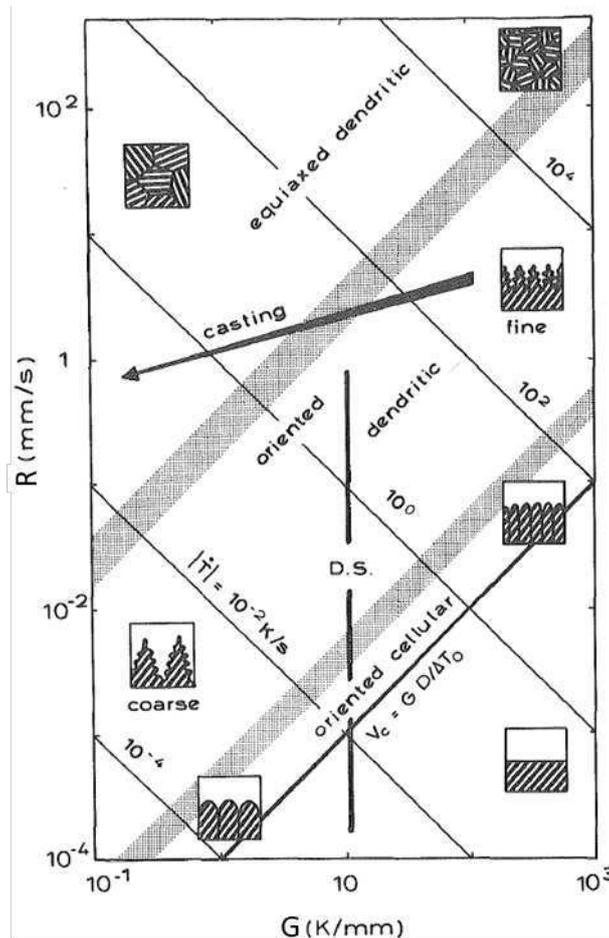


Figure I-16 : Carte de solidification illustrant les différentes tailles et morphologies de microstructures en fonction de G et V . D.S. = directional solidification [144].

Les microstructures observées en SLM et DMD présentent des similitudes et sont caractérisées par plusieurs niveaux d'organisation.

A l'échelle macroscopique, la trace des bains de fusion peut être révélée par une attaque chimique dans un plan parallèle à la direction de fabrication, ce qui donne des informations sur la géométrie du bain liquide et la cohésion des cordons solidifiés (Figure I-17a). Les microstructures en SLM sont habituellement plus fines qu'en DMD, du fait de la plus forte vitesse de refroidissement. La plupart du temps, les procédés SLM et DMD induisent des microstructures colonnaires, orientées dans la direction de fabrication (Figure I-17c). Dans ce cas, les grains qui se forment par épitaxie sur ceux des couches précédentes peuvent croître en traversant plusieurs couches, ce qui conduit à de fortes textures. Cependant, les paramètres de fabrication peuvent avoir un effet important sur G et R , et donc influencer la taille et

morphologie de la microstructure de solidification. En particulier, une augmentation de $\frac{P_{laser}}{V_{laser}}$ diminue la vitesse de refroidissement $G \cdot R$ [135]. Généralement, les microstructures équiaxes sont rares en FA laser à cause du gradient de température extrêmement élevée, surtout en SLM. On relève néanmoins quelques cas pour certains matériaux et sous certaines conditions [145]–[147]. De la même manière, la texture cristallographique peut être modifiée ou contrôlée avec les paramètres de fabrication, en particulier la stratégie de balayage [132], [148]–[150]. Cette texture est souvent bien plus forte en SLM qu'en DMD [135]. Dans les structures cubiques, la direction cristallographique privilégiée lors de la croissance des grains est habituellement la direction $\langle 100 \rangle$ [144].

A l'échelle microscopique, la structure interne aux grains peut être mise en évidence. Dans des matériaux comme l'acier austénitique 316L, celle-ci apparaît souvent cellulaire [148], [151]. La très faible désorientation entre les cellules de solidification voisines donne lieu à la formation de « murs » de dislocations lorsque celles-ci croissent pour ne donner qu'un seul grain [152]. La formation de ce réseau de dislocation permet de révéler la structure cellulaire comme le montre la Figure I-17b.

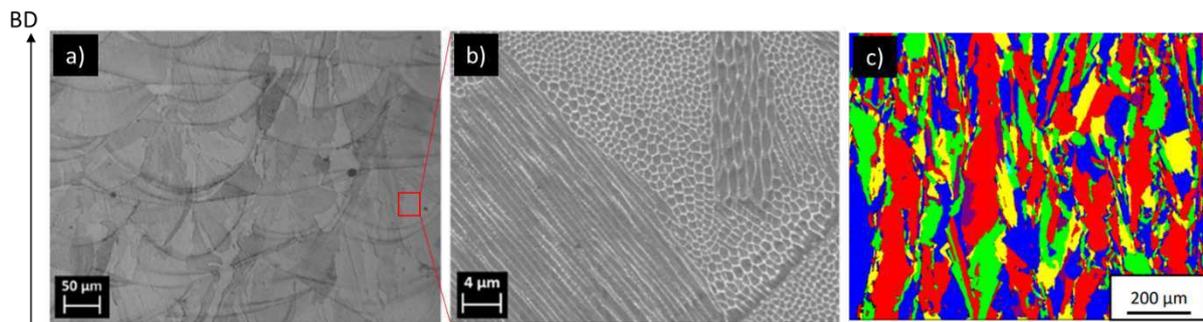


Figure I-17 : Images de la microstructure d'un acier 316L fabriqué par SLM révélant les différents niveaux d'organisation (a) des traces de bords de fusion (image optique), (b) des cellules (image MEB), (c) et des grains colonnaires (image EBSD des différents grains) [148], [151].

Enfin, les fortes températures de refroidissement mises en jeu peuvent affecter la formation et la distribution des phases. Par exemple, des quantités inhabituelles de ferrite δ résiduelle ont pu être observées dans des aciers austénitiques ou martensitiques fabriqués par SLM [153], [154]. De plus, du fait des fusions successives de la dernière couche, les couches précédemment fusionnées subissent un cycle thermique qui peut avoir un effet sur la microstructure. L'effet de recuit vu par une couche donnée est illustré sur la Figure I-18. Les dernières couches subiront un cycle thermique plus court, l'effet de recuit est donc inhomogène au sein de la pièce.

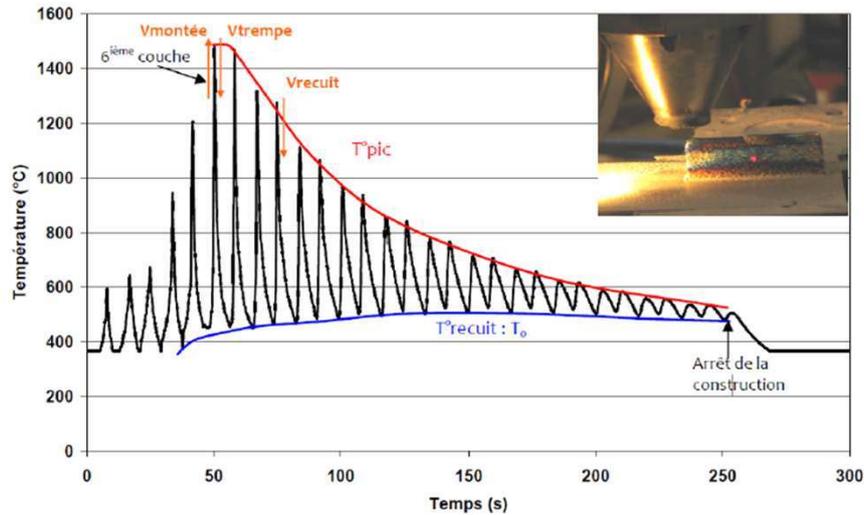


Figure I-18 : Allure du cycle thermique en fonction du temps pour une couche déposée par DMD donnée (mesure faite par pyromètre laser) [155].

I.3.1.5 Les défauts en FA laser

En FA, les porosités sont des défauts récurrents. Il convient de les minimiser en optimisant les paramètres de fusion laser. Il existe plusieurs sources de porosités au cours de la fabrication [156] :

- Des paramètres de fabrication inappropriés correspondant à une densité d'énergie trop faible. Ceci augmente la quantité de zones non fondues et conduit à un mauvais recouvrement entre les cordons. Ce type de porosité est appelé « manque de fusion ».
- Des instabilités hydrodynamiques du bain liquide (Rayleigh-Plateau) comme le phénomène de « balling ». Ceci peut aussi conduire à un mauvais recouvrement entre les cordons et donc à des manques de fusion.
- Les porosités internes dans la poudre initiale. Ces porosités sont sphériques et remplies de gaz qui reste piégé dans les cordons après solidification du bain liquide.
- Des paramètres de fabrication inappropriés correspondant à une densité d'énergie trop forte. Ceci peut accentuer les éjections de matière et conduire à une évaporation du métal fondu. En régime de keyhole, on observe souvent des porosités gazeuses sphériques localisées à la base des bains de fusion.
- La présence d'éjectas de matière dans le lit de poudre peut empêcher la poudre de s'étaler de manière homogène sur le plateau de fabrication pendant la mise en couche. Ceci augmente le risque de créer des porosités de type « manque de fusion ».

Avec une poudre et des paramètres optimisés, il est désormais possible de réduire le taux de porosités dans les pièces à de niveau assez bas (< 1%).

La rugosité des pièces est un autre défaut usuel en FA. Elle provient de la forme ondulée de la surface, due à la géométrie des bains de fusion successifs. Les particules de poudre partiellement fondues et collées à la surface augmentent aussi la rugosité.

Enfin, les pièces de FA sont le siège de contraintes résiduelles intenses. En dehors des effets métallurgiques dus au matériau, les origines de ces contraintes résiduelles sont [134] :

- Les gradients thermiques et vitesses de solidification très élevés,
- Le cycle thermique qui entraîne un cycle de dilatation – contraction des couches solidifiées.

Si ces contraintes deviennent plus élevées que la limite élastique ou la résistance mécanique du matériau, une déformation de la pièce, un décollement avec le substrat, ou des fissures peuvent apparaître.

Les porosités, la rugosité de surface et les contraintes résiduelles sont des défauts qui peuvent significativement impacter les propriétés mécaniques d'une pièce, en particulier le comportement en fatigue [156]. De plus, la forte anisotropie de microstructure des pièces de FA induit aussi une anisotropie dans les propriétés mécaniques. De ce fait, les pièces de FA peuvent subir différents post-traitements pour une application ciblée (traitement thermique, CIC, traitement de surface etc...).

I.3.1.6 Les aciers ODS élaborés par FA laser

Bien que cela dépende des conditions de broyage, la poudre d'acier ODS conventionnelle obtenue par mécano-synthèse est en général grossière (50 – 150 μm), avec une distribution de taille étendue. Sa forme aplatie et irrégulière, peut diminuer sa coulabilité. Cette poudre possède donc des caractéristiques inhabituelles pour la fabrication additive. Néanmoins, depuis les années 2010 et l'essor de ces procédés, plusieurs auteurs se sont interrogés quant à la possibilité d'élaborer des aciers ODS à partir de ces techniques.

Les aciers ODS par SLM

En 2009, Walker et al. furent les premiers à utiliser une poudre ODS (PM2000) dans une machine de FA [130]. Ils réussirent à construire quelques murs denses et fins par SLM, et démontrèrent qu'une distribution homogène de nanoparticules pouvait être retenue à l'intérieur des grains solidifiés. Ce résultat s'oppose à ce qui est généralement observé lors de la fusion de tels alliages pendant un procédé de fonte (voir section I.2.3). Les auteurs considèrent que cette distribution homogène de nano-oxydes dans la microstructure et leur absence d'agglomération est rendue possible par la vitesse de solidification élevée du procédé.

Ce n'est qu'à partir de 2015 que le nombre d'études sur les aciers ODS élaborés par FA a sensiblement augmenté. Boegelein et al. poursuivirent l'étude de Walker et al. sur la fabrication du PM2000 par SLM [131], [157], alors que Hunt et al. se sont intéressés à la fabrication du MA956 par le même procédé [158]. Plus récemment, Vasquez et al. ont étudié l'effet des paramètres de fabrication en SLM sur une poudre d'acier ODS 14Cr co-broyée, par rapport à une poudre de référence atomisée et de même composition, mais sans renforts [132], [143]. On peut retenir de ces études par SLM les résultats récurrents ou marquants suivants :

- Il est nécessaire de tamiser les poudres co-broyées pour en récupérer la partie plus fine (au moins $< 100 \mu\text{m}$) et qui peut être utilisée en SLM.
- Il est possible d'obtenir des échantillons denses jusqu'à 98-99% de densité relative. Néanmoins, la gamme de paramètres permettant d'obtenir de telles densités est moins large que pour des poudres atomisées habituellement utilisées en FA, et il est nécessaire d'apporter une densité d'énergie plus élevée.
- Les microstructures obtenues sont typiques du procédé SLM, avec des grains colonnaires de quelques centaines de micromètres de long et une forte texture cristallographique $\langle 001 \rangle$ selon la direction de fabrication.
- Une distribution homogène de nano-précipités est présente à l'intérieur des grains.
- Les nano-précipités ont une taille qui s'étend d'environ 10 nm à 150 nm, avec une moyenne centrée autour de 30-50 nm. Ils ont une taille plus large et une densité plus faible que dans les aciers ODS conventionnels ne contenant pas d'aluminium.
- Dans les nuances 14Cr, Vasquez et al. n'observent que des nano-oxydes de type Y-Ti-O et identifient au MET les structures $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ou YTi_2O_6 .
- Des inclusions de plusieurs centaines de nm à quelques μm , riches en O et en Y, sont aussi présentes.
- Les propriétés mécaniques en traction du PM2000 ou du MA956 obtenues par SLM sont inférieures à celles de l'alliage conventionnel brut d'extrusion (environ 60% de la limite élastique ou de la résistance mécanique). Néanmoins, Boegelein et al. obtiennent une limite élastique à température ambiante proche de celle d'un ODS PM2000 recristallisé.
- Les paramètres de fabrication menant à la meilleure densification du matériau mènent aussi à des propriétés mécaniques en traction plus faibles. En effet, une densité d'énergie laser trop élevée conduit à la formation d'inclusions plus larges qui vont engendrer un comportement fragile du matériau.

La microstructure type d'un acier 14Cr ODS fabriqué par SLM est montrée en Figure I-19.

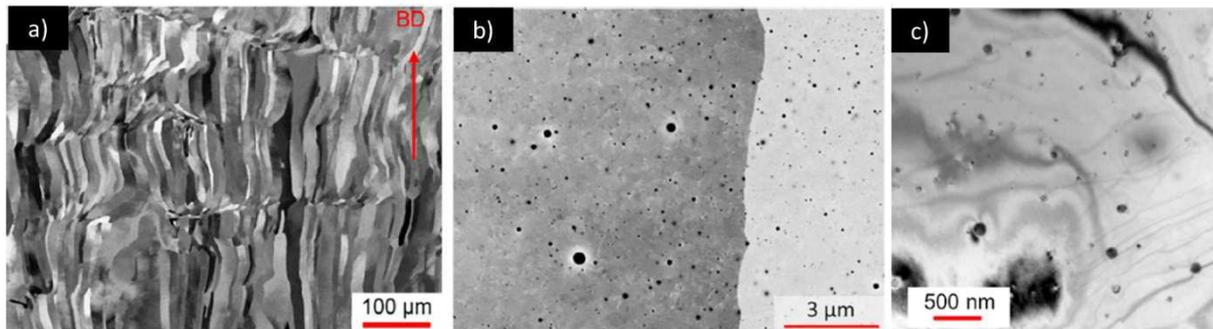


Figure I-19 : Images d'un acier 14Cr ODS fabriqué par SLM montrant les grains colonnaires par MEB (a), et les nano-précipités par MEB à plus fort grandissement (b) et par MET (c) [132].

Les aciers ODS par DMD

Euh et al., suivis de Arkhurst et al., sont les premiers à s'intéresser au procédé DMD pour fabriquer des aciers ODS [159], [160]. Ils étudient principalement la précipitation sur de simples dépôts d'une couche d'acier Fe-14Cr renforcé avec 0.3% d' Y_2O_3 . Ils obtiennent une distribution homogène de nano-oxydes dans la microstructure, avec une taille moyenne autour de 50 nm [159]. Euh et al. identifient que la majorité des nano-oxydes sont aussi de type Y-Ti-

O. Des précipités plus grossiers, voire micrométriques sont également présents [160]. Bien que ces résultats soient comparables à ceux obtenus par SLM, Euh et al. considèrent que les vitesses de solidification et de refroidissement plus élevées lors de ce dernier procédé sont plus favorables pour diminuer l'agglomération et la croissance des oxydes. En revanche, une poudre co-broyée de forme irrégulière et plus grossière peut être utilisée en DMD avec moins d'inconvénients. Une large gamme de paramètres peut donc être explorée.

Plus récemment, Shi et al. étudient l'effet de la puissance laser sur une poudre pré-alliée Fe-9Cr-1.5W-0.3Ti-0.3Y consolidée par DMD [161]. L'oxygène serait apporté pendant les étapes d'atomisation et de broyage de la poudre pré-alliée. Avec la plus faible puissance laser, ils obtiennent une microstructure plus fine, minimisent la couche de ségrégation en surface qui conduit à une déplétion de l'yttrium, et obtiennent une distribution fine et homogène de nano-oxydes Y-Ti-O (taille moyenne de 20 nm). La densité de cet échantillon est en revanche de seulement 91%. A l'inverse, les échantillons consolidés à des puissances lasers plus élevées ont jusqu'à 97% de densité. Ils sont caractérisés par une microstructure colonnaire et plus grossière, une couche de ségrégation des éléments (Y et Ti) en surface épaisse, peu de nano-oxydes, et des duretés plus faibles. Walker et al. ainsi que Euh et al. avaient déjà suggéré que la taille des oxydes et leur distribution pouvaient être fortement influencées par les paramètres de fabrication. Une puissance laser plus faible et/ou une vitesse et balayage plus élevée pourraient ainsi permettre de diminuer la croissance des nano-oxydes, leur agglomération et la formation d'inclusions, grâce à des vitesses de refroidissement plus élevées et un bain fondu plus petit. Cet effet semble plus flagrant en DMD qu'en SLM, probablement dû au fait qu'une plus large gamme de paramètres est applicable à la poudre. Shi et al. montrent aussi qu'un post-traitement de CIC sur l'échantillon le moins dense permet de passer d'une densité de 91% à 98%, ce qui augmente les propriétés mécaniques en traction, sans modifier la microstructure.

Dans une autre étude sur un alliage Fe-15Cr-2W-4.5Al-0.3Ti-0.3Y-0.3Zr avec 0.2% de renforts Y_2O_3 , Shi et al. montrent aussi qu'un post traitement thermique de 1100°C pendant 1h sur un échantillon consolidé par DMD engendre une précipitation d'oxydes très fins (~ 3-4 nm) Y-Zr-O [162], comme le montre la Figure I-20a. Ceci permet d'augmenter les propriétés mécaniques en traction d'environ 100 MPa ainsi que la ductilité du matériau (Figure I-20b). Ce résultat semble indiquer que sous certains paramètres de fabrication, une quantité significative d'yttrium peut être retenue en solution solide supersaturée après solidification. Ceci avait déjà été suggéré par Boegelein et al., avec un effet plus modéré sur les propriétés mécaniques.

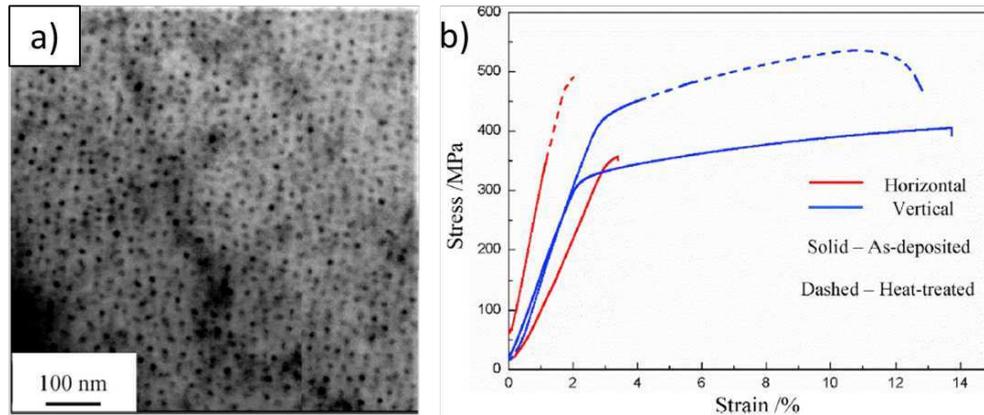


Figure I-20 : Image MET des nano-précipités après traitement thermique (a) et comparaison des propriétés mécaniques en traction avant et après traitement thermique (b) [162].

Approches avec une poudre ODS composite

Enfin, on peut souligner les travaux de quelques auteurs ayant eu une approche différente sur la poudre utilisée pour la fabrication additive d'aciers ODS.

Gao et al. élaborent une poudre ODS par un co-broyage classique avec des paramètres « doux », permettant de conserver la sphéricité de la poudre d'acier initiale, et l'yttrium est introduit au moyen de nanoparticules d' Y_2O_3 réparties de manière homogène sur la surface des grains de poudre atomisée [163]. La poudre d'alliage Fe-18Cr-2W-0.5Ti-0.3 Y_2O_3 obtenue de cette manière est montrée en Figure I-21. Elle est ensuite consolidée dans une machine PBF sous faisceau d'électrons. Les nano-oxydes sont retenus de manière homogène dans les grains et ont une taille autour de 20 nm, ce qui est comparable à celle de la poudre commerciale d' Y_2O_3 initialement mélangée avec l'acier. Les propriétés mécaniques en traction qui en résultent sont intéressantes, avec une résistance mécanique jusqu'à 600 MPa à 600°C.

Donate-Buendia et al. obtiennent une poudre similaire en mélangeant une poudre atomisée Fe-21Cr-4.67Al (~ PM2000) et différents types de nano-oxydes d'yttrium en suspension colloïdale dans une solution au pH contrôlé [164]. La poudre commerciale de nano-oxydes est préalablement désagglomérée par choc laser. En agitant la solution, les nano-oxydes s'accrochent par interactions électrostatiques à la surface de la poudre d'acier. Ils nomment ce procédé « fragmentation laser sous liquide » (LFL). Les échantillons ensuite construits par SLM et DMD sont denses et leur résistance mécanique en compression semble légèrement plus élevée que celle de l'acier non renforcé (~ 100 MPa de différence) [165].

Enfin, plusieurs auteurs ont récemment élaboré des aciers austénitiques ODS en SLM à partir de poudres obtenues par un broyage à basse énergie dans un attriteur ou un broyeur à boulet, présentant ainsi les mêmes caractéristiques [166]–[168].

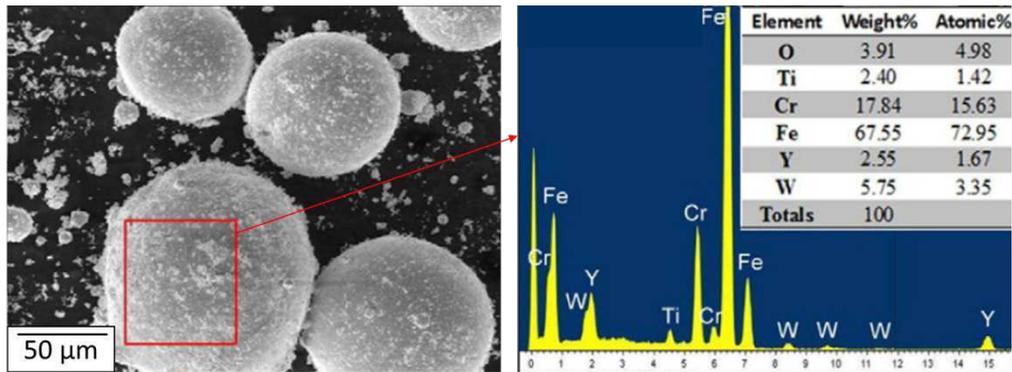


Figure I-21 : Image MEB de la poudre composite Fe-18Cr + Y₂O₃ après un broyage adapté et analyse EDX de la poudre correspondante [163].

Cette méthode d'élaboration d'une poudre « composite » est aussi utilisée pour différents matériaux ou avec d'autres natures de nano-renforts, et son développement est particulièrement dynamique pour les matériaux composites à matrice métallique (CMM) [169], [170]. Dans le cadre des aciers ODS par LAM, elle permet d'amener l'yttrium de manière homogène dans le matériau consolidé en évitant la mécano-synthèse, et en conservant la sphéricité et une taille optimale des grains de poudre.

D'une manière générale, il a été démontré que fabriquer des aciers ODS de diverses nuances par SLM ou DMD était possible malgré l'étape de fusion de la poudre. Des matériaux denses (~ 99%) peuvent être obtenus, et une distribution homogène de nano-oxydes à l'intérieur des grains est observée dans la majorité des cas. Les microstructures sont souvent typiques de la FA laser, avec des grains colonnaires et une texture cristallographique <001> orientée selon la direction de fabrication. Cependant, de nombreuses études ont mis en évidence plusieurs difficultés lors de la fabrication de ces matériaux par FA. Les nano-oxydes observés sont en effet beaucoup plus volumineux que dans les aciers conventionnels, et en densité plus faible. Il est nécessaire de minimiser leur croissance, ainsi que la formation d'inclusions ou d'agglomérats en choisissant des paramètres de fabrication adaptés, c'est à dire une faible puissance laser et/ou une vitesse de balayage élevée. Un tel choix de paramètres s'oppose en général à l'obtention de matériaux denses, dont la fabrication nécessite généralement des densités d'énergies plus fortes. Les caractéristiques inhabituelles de la poudre ODS co-broyée accentuent la difficulté de trouver un compromis car elle limite la gamme de paramètres, en particulier en SLM. Ainsi, les propriétés mécaniques rapportées des aciers ODS obtenus par FA sont pour l'instant bien inférieures à celles des aciers ODS conventionnels.

Il existe néanmoins des possibilités d'améliorations à travers une élaboration différente de la poudre ODS et des traitements post-construction (CIC, recuit...). Les caractéristiques de la poudre et les paramètres de fabrication ont un impact déterminant sur la qualité de la pièce construite et il est essentiel de les maîtriser.

I.3.2 Le procédé de projection à froid ou Cold Spray

Le procédé de projection à froid ou *cold spray* fait partie de la famille des procédés de projection thermique, qui font eux-mêmes partie de la famille des procédés de revêtement de surface par ajout de matière. Les procédés de projection thermique permettent de réaliser des dépôts métalliques de quelques microns à quelques centimètres à partir d'un matériau sous forme de poudre micrométrique. La Figure I-22 situe le cold spray par rapport aux autres procédés de projection thermique.

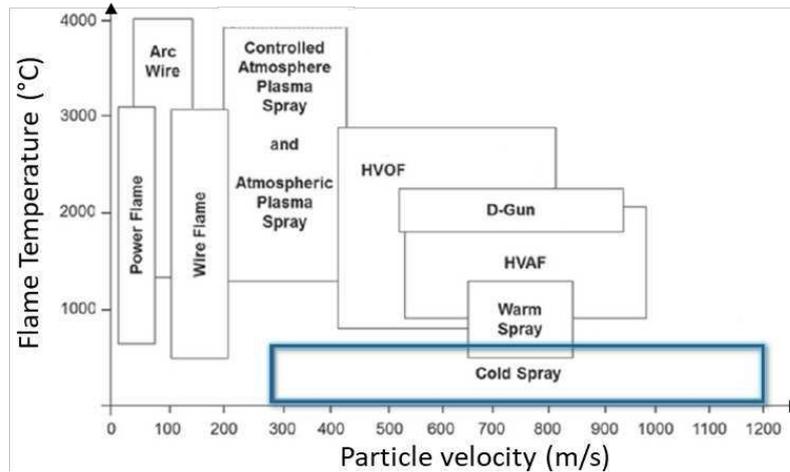


Figure I-22 : Situation du cold spray parmi les procédés de projection thermique. D-Gun : Detonation Gun ; HVOF : High Velocity Oxy-Fuel ; HVOF High Velocity Air Fuel [171].

Comparé à ces derniers, le cold spray est caractérisé par de hauts rendements de dépôts (> 70 %), de hautes densités de dépôts (> 95%), une large gamme de vitesses de particules (300–1200 m/s), et de faibles températures du gaz porteur (< 1000°C).

Le phénomène physique à la base du cold spray a été découvert par hasard dans les années 1980. Lors d'une étude d'aérodynamique dans le domaine de l'aérospatiale, l'équipe russe de Papyrin s'intéresse à l'influence de particules sur la structure d'un flux biphasé et à leur interaction avec un corps. Ils observent un phénomène inattendu : les particules adhèrent à la surface du corps soumis au flux [172]. Les premiers brevets à l'origine de la technologie ne tardent pas à être déposés [173], et depuis les années 2000, l'intérêt pour le cold spray grandit de manière très rapide [174]. Plus récemment, avec l'essor des technologies de fabrication additive, plusieurs personnes s'intéressent aux potentiels du cold spray pour tenter d'élargir son développement à cette catégorie de procédé [175]–[178].

L'avantage du cold spray pour la fabrication d'aciers ODS est que le matériau ne passe pas par une étape de fusion lors de la projection, et se rapproche en ce sens du procédé de fabrication conventionnel.

I.3.2.1 Description du procédé

Le pistolet cold spray est alimenté en poudre par un ou plusieurs distributeurs. Le gaz vecteur, préalablement chauffé et mis sous haute pression, vient emporter celle-ci vers une

tuyère de type convergent-divergent dite de Laval. Ce type de tuyère, associée à la haute pression et haute température du gaz, permet d'accélérer la poudre à des vitesses supersoniques en sortie. Elle est ainsi directement projetée vers un substrat. La Figure I-23 illustre le fonctionnement d'une projection cold spray.

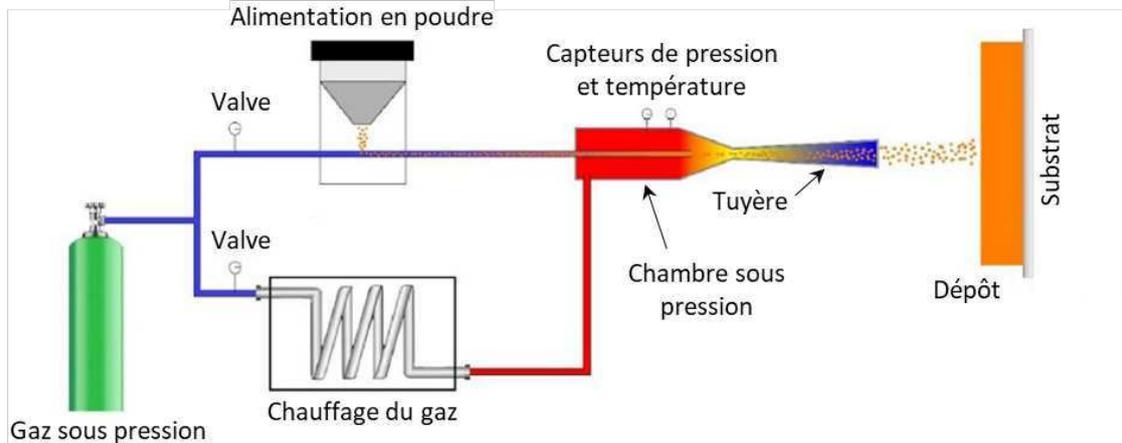


Figure I-23 : Représentation schématique d'une projection cold spray [178].

Lors de l'impact avec le substrat, la transformation de l'énergie cinétique des particules de poudre en déformation plastique et en énergie thermique constitue le fondement du procédé cold spray [172]. Si les particules de poudre atteignent une vitesse d'impact optimale, dite vitesse critique, elles peuvent adhérer au substrat grâce à des mécanismes complexes. La buse balaye la surface souhaitée et le dépôt est ainsi généré par accumulation de couches successives. Pour des vitesses d'impact inférieures ou bien trop supérieures à la vitesse critique, les particules rebondissent, ce qui peut conduire à l'érosion du substrat. Schmidt et al. ont modélisé la plage de vitesse d'impact optimale pour différents métaux, comme l'illustre la Figure I-24.

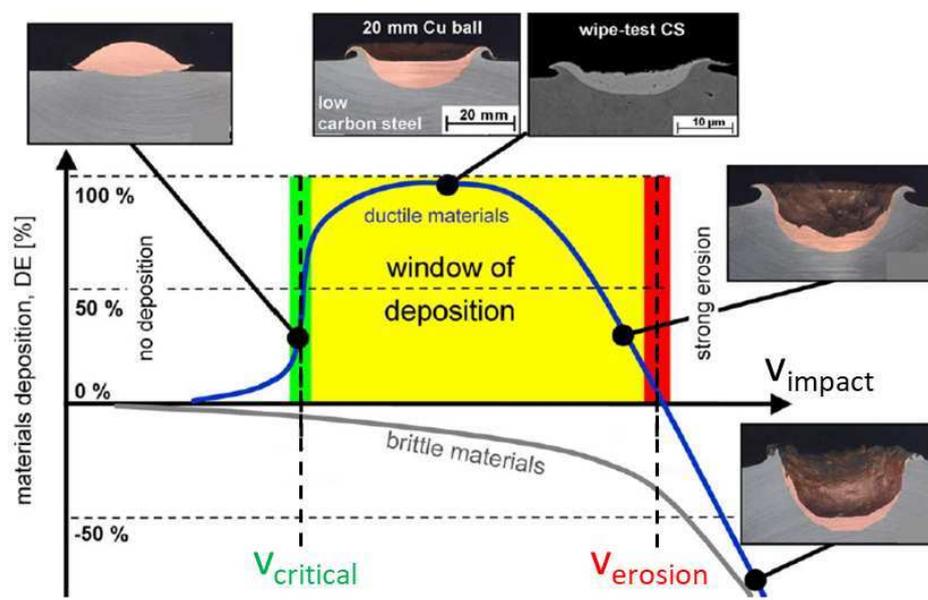


Figure I-24 : Représentation de la fenêtre de déposition en fonction de la vitesse d'impact des particules. DE : Deposition efficiency [179].

I.3.2.2 Paramètres du procédé

L'adhésion ou non se fait si les particules atteignent la gamme de vitesses dites critiques. La vitesse d'impact v_{impact} (m/s) et la vitesse critique v_{crit} (m/s) sont des paramètres essentiels sur lesquels de nombreux auteurs insistent [180], [181]. La vitesse critique dépend seulement des caractéristiques du matériau (poudre) et du substrat. La vitesse d'impact dépend des caractéristiques de la poudre et des paramètres de projection.

Caractéristique de la poudre

Comme pour les procédés de FA laser, la nature et les propriétés de la poudre sont fondamentales en cold spray.

La nature chimique et cristallographique du matériau projeté, ses propriétés thermiques (température de fusion, capacité calorifique), et mécaniques (dureté) ont une influence sur la vitesse critique. Assadi et al. dressent dans leur revue un bilan de plusieurs matériaux projetables pour des conditions standards de projection cold spray [174].

Les propriétés morphologiques de la poudre sont l'autre aspect essentiel de la projection, en particulier la taille des particules qui affecte aussi bien leur vitesse à l'impact que la vitesse critique. Les grosses particules sont plus difficiles à accélérer. Cependant, l'onde de choc qui se forme au niveau du substrat avec le retour du gaz décélère plus facilement les particules fines. Il existe donc une plage optimale de taille des particules pour la projection cold spray. Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'évolution des vitesses critiques et d'impacts en fonction de la taille des particules. La Figure I-25 présente un graphique proposé par Schmidt et al. pour illustrer la plage optimale de granulométrie de la poudre, qui est 10 – 45 μm pour le cold spray.

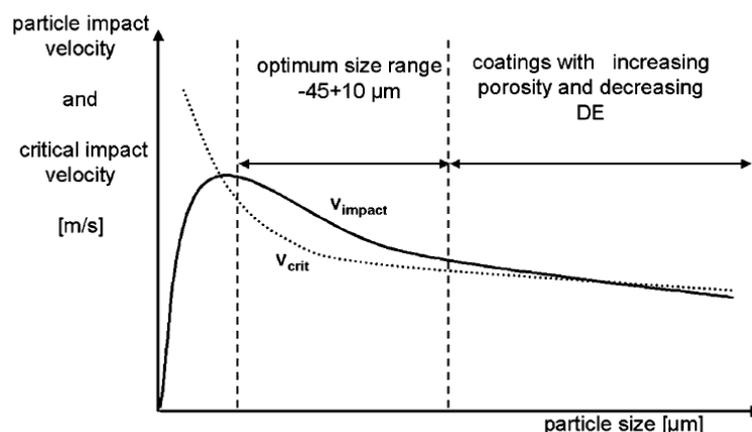


Figure I-25 : Illustration de l'évolution des vitesses d'impact et critique en fonction de la taille des particules [181].

Enfin, il convient d'avoir une poudre avec une coulabilité suffisamment élevée pour ne pas boucher la tuyère.

Paramètres du gaz porteur

En cold spray le gaz porteur peut être de l'air, mais on préfère généralement utiliser un gaz neutre pour éviter l'oxydation et avoir une meilleure accélération des particules. L'azote (N_2) est le plus souvent utilisé, mais l'hélium (He) est un gaz plus léger et permet de conférer de plus grandes vitesses aux particules à plus faible pression. Cependant son coût élevé le rend moins intéressant.

La pression P_{gaz} (**bar**) et la température T_{gaz} (**°C**) du gaz sont les deux principaux paramètres qui vont déterminer la vitesse d'impact des particules. Les gammes de pression et de température communément utilisées en cold spray sont respectivement 20 – 50 bars et 300 – 1100°C.

Paramètres machine

La géométrie de la tuyère, en particulier sa longueur, a un effet sur la vitesse d'impact des particules. Ce paramètre est en général fixe pour une machine donnée et n'est pas modifiable par l'utilisateur.

La distance sortie de tuyère – substrat $d_{tuyère-substrat}$ (**cm**) est à calibrer avant la projection. Naturellement, la vitesse d'impact des particules augmente avec cette distance, jusqu'à une certaine valeur où elle commence à diminuer en passant par un maximum.

Le pistolet peut être incliné d'un certain angle par rapport au substrat, mais nous ne nous intéresserons pas à ce paramètre. La vitesse de balayage du pistolet $v_{traverse}$ (**mm/s**) n'a pas d'effet sur les vitesses de particules mais est à calibrer avec le débit de poudre D_{poudre} (**g/min**) selon l'épaisseur souhaitée de dépôt.

Les différents paramètres du procédé et leur effet sur v_{impact} et v_{crit} sont résumés dans le Tableau I-5. Les vitesses v_{impact} et v_{crit} sont difficiles à déterminer expérimentalement, et on se réfère en général à des calculs numériques. Les équations physiques du phénomène et les cartes paramétriques de procédé $P_{gaz} - T_{gaz}$ sont très bien décrites dans [180].

Paramètre	Effet sur v_{impact}	Effet sur v_{crit}
Matériau - Poudre		
↑ Température de fusion	-	↑
↑ Capacité calorifique	-	↑
↑ Dureté	-	↑
↑ Densité	↑↓ ³	↓
↑ Taille	↑↓	↓
Gaz		
Nature	$v_{\text{impact}}(\text{He}) > v_{\text{impact}}(\text{N}_2)$	-
↑ Température	↑	↓ ⁴
↑ Pression	↑	-
Pistolet – tuyère		
↑ Longueur tuyère	↑	-
↑ Distance pistolet - substrat	↑↓	-
↑ Débit d'alimentation en poudre	↓	-
↑ Vitesse du pistolet	-	-

Tableau I-5 : Influence des paramètres de projection sur v_{impact} et v_{crit} issu de [174], [180].

I.3.2.3 Mécanismes de déformation et d'adhésion

I.3.2.3.1 Déformation des particules

A l'impact, les particules de poudre subissent des déformations plastiques intenses et s'aplatissent en donnant une forme dite de « splat », illustrée sur la Figure I-26. La morphologie du splat dépend des caractéristiques de la poudre (matériau, dureté, granulométrie...), des conditions de projections, et du substrat. Le splat peut s'accompagner de la formation d'un jet de matière, caractéristique de l'effet de température et de pression à l'interface.

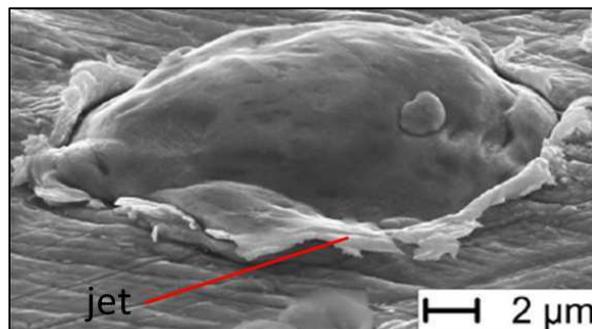


Figure I-26 : Image MEB du splat formé par impact d'une particule de Cu sur un substrat de Cu [182].

³ Augmente puis diminue en passant par un maximum

⁴ Si l'on considère que la température des particules de poudre augmente avec celle du gaz

Les matériaux projetables en cold spray doivent donc être suffisamment légers et déformables (métaux) comme l'aluminium, le cuivre, le nickel, l'acier ou le titane. De manière générale, les matériaux plus mous (type cfc) auront besoin d'une énergie cinétique plus faible que les matériaux plus durs (type cc) pour la projection [183].

I.3.2.3.2 Mécanismes aux interfaces

On définit une interface comme une surface de discontinuité formant une frontière commune à deux domaines différents, unis par des interactions réciproques [171]. La formation de revêtements par cold spray repose sur l'empilement des splats, et donc sur la qualité de leurs liaisons. La température des particules étant inférieure à la température de fusion, cette liaison est attribuée à la déformation plastique à l'impact qui permet une adhésion particules-substrat ou particules-particules. Ces phénomènes d'adhésion sont encore méconnus. Néanmoins, certaines études et les analogies avec les procédés qui regroupent des conditions semblables ont permis d'identifier plusieurs mécanismes.

Ancrage mécanique

La formation du jet à l'impact peut entraîner un entrelacement de la matière dans une forme d'enroulement, dit « vortex ». Grujicic et al. décrivent les effets mécaniques tels que les vortex et la pression de contact comme acteur dans l'adhérence.

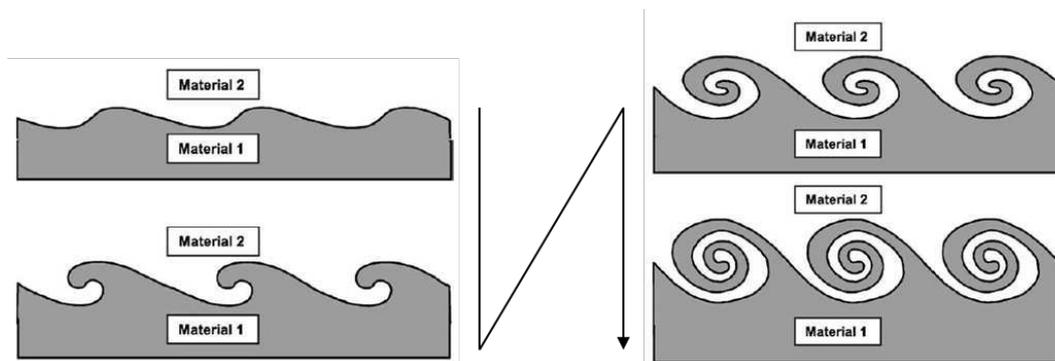


Figure I-27 : Illustration de l'interface particule substrat ou particule-particule (material 1 / material 2) à l'impact avec la formation d'entrelacements de matière [184].

Liaison métallurgique

Un contact intime entre deux surfaces propres et de fortes pressions de contact sont considérées comme pouvant être à l'origine d'une liaison métallurgique à l'interface de deux métaux [185]. Guetta montre dans sa thèse que la diffusion d'atomes du splat de cuivre dans le substrat d'aluminium permet la formation de liaisons métallurgiques [186]. Il propose un mécanisme de formation d'intermétalliques générés à l'interface.

La fine couche d'oxyde naturelle ou de passivation qui recouvre certains métaux peut entraver la liaison métallurgique. Lors du procédé cold spray, grâce aux vitesses d'impact très élevées, la couche d'oxyde peut être fracturée et en partie éjectée par le jet du splat, autorisant

ainsi le contact intime entre les surfaces [187]. Quelques études s'intéressent à l'influence de cette couche d'oxyde sur l'adhérence des particules et les propriétés du revêtement [188], [189].

Il est généralement admis que la poudre ne passe pas par une étape de fusion lors du procédé cold spray. Néanmoins, pour certains couples de matériaux et sous des conditions de projection particulières, une fusion très locale (échelle nanométrique) peut être observée au contact selon certains auteurs [190]. Une hypothèse attribue d'ailleurs la formation du jet de matière à l'impact de certaines particules à cette fusion partielle des matériaux à l'interface, entraînant ainsi un mouvement de matière à l'état liquide.

Cisaillement adiabatique

Lors de l'impact, la grande énergie cinétique que possèdent les particules est dissipée en déformation plastique, viscoplastique, en écrouissage, et en énergie thermique due aux frottements. Cette énergie à l'impact peut engendrer des vitesses de déformation et des échauffements extrêmement élevés, pouvant respectivement atteindre $5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ et $10^9 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ d'après Assadi et al. [182]. Une telle vitesse des phénomènes par rapport à la diffusivité thermique des matériaux mène généralement à la conclusion que les transferts thermiques n'ont pas toujours le temps de se réaliser. Dans ce cas, deux effets opposés se produisent : les fortes déformations plastiques provoquent à la fois un durcissement et un adoucissement de la matière dû à l'échauffement adiabatique. Ce phénomène est d'autant plus fort que l'on se rapproche des interfaces entre splats, où les déformations et champs de contraintes sont les plus intenses. Ainsi, pour de hautes vitesses d'impact, la forte énergie thermique générée permet à l'effet de ramollissement de prendre le dessus sur l'effet de durcissement, ce qui provoque des instabilités conduisant à la création de cisaillement adiabatique [182]. D'après Schmidt et al., il existe un diamètre critique de particules à partir duquel la diffusion thermique est assez lente pour que le cisaillement adiabatique puisse se produire [181]. Pour la grande majorité des métaux, ce diamètre critique est inférieur à $10 \text{ }\mu\text{m}$.

Le phénomène d'instabilités de cisaillement adiabatique est bien décrit par Grujinic et al. [185]. D'après eux et de nombreux auteurs, ce phénomène est la cause du jet de matière hautement déformée. Ce jet de matière permet de retirer la couche d'oxyde en surface et permet ainsi un contact intime et propre des surfaces métalliques.

I.3.2.4 Microstructures et caractéristiques des revêtements cold spray

Les poudres et les substrats employés en cold spray sont très majoritairement métalliques, et en général simple. Cependant, la composition du substrat peut être variée, et il est aussi possible de projeter des matériaux plus atypiques et plus durs, en jouant par exemple sur la fonctionnalisation de la poudre.

A l'échelle macroscopique, la Figure I-28a montre la microstructure typique d'un dépôt brut d'acier 316L.

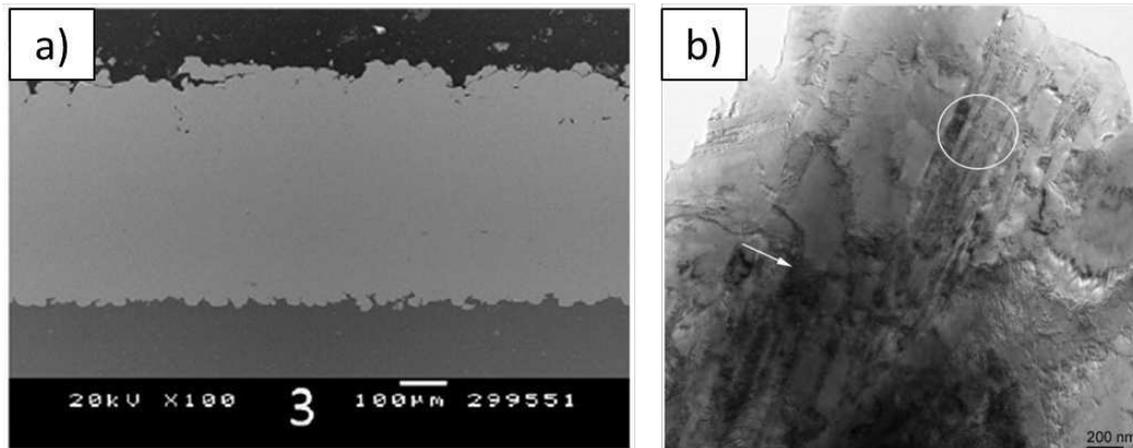


Figure I-28 : (a) Image MEB d'un dépôt cold spray de d'acier 316L [191], et (b) image MET d'un dépôt de cuivre montrant les bandes de cisaillement (cercle blanc) et la forte densité de dislocations (flèche blanche) [192].

Bien que les revêtements créés par cold spray soient considérés comme denses au regard des autres procédés de projection thermique, il peut subsister un certain taux de porosités. Une augmentation de la pression et/ou de la température du gaz porteur (i.e. augmentation de la vitesse d'impact) améliore la densité du dépôt. L'utilisation d'un gaz plus léger (hélium) conduit aussi à de meilleures densités.

A une échelle plus fine, il est possible d'observer la forte densité de dislocations et les bandes de cisaillement causées par les mécanismes précédemment décrits, comme le montre la Figure I-28b. Le fort écrouissage provoqué par la déformation des particules de poudre induit des contraintes résiduelles qui peuvent entraîner une déformation du revêtement et du substrat.

I.3.2.5 Les aciers ODS cold spray

Les projections cold spray d'aciers ODS, ou même de simples aciers ferritiques sont rares dans la littérature. Les quelques études rapportées sont très récentes.

En 2016, Kang et son équipe Coréenne furent les premiers à tenter une projection cold spray à partir d'une poudre co-broyée Fe-10Cr-1Mo-0,5Mn-0,1V-0,25Ti-0,35Y₂O₃, en utilisant un gaz d'azote à 800°C et 35 bars [193]. La poudre fut très probablement tamisée afin de retirer les particules trop larges pour la projection. Leur tentative échoua en raison d'une dureté trop importante de la poudre co-broyée, inadaptée au procédé. Quelques années plus tard, ils retentent l'expérience après avoir recuit cette même poudre à 1200°C et ainsi diminué sa dureté de moitié. Ils réussissent de cette manière à obtenir un dépôt d'environ 200 µm, avec une densité et un rendement de respectivement 80% et 45% [194]. Ces faibles valeurs sont accompagnées par des analyses EBSD (Figure I-29) qui semblent montrer que la poudre est recristallisée pendant le recuit, et que seule la périphérie des particules est déformée plastiquement à l'impact.

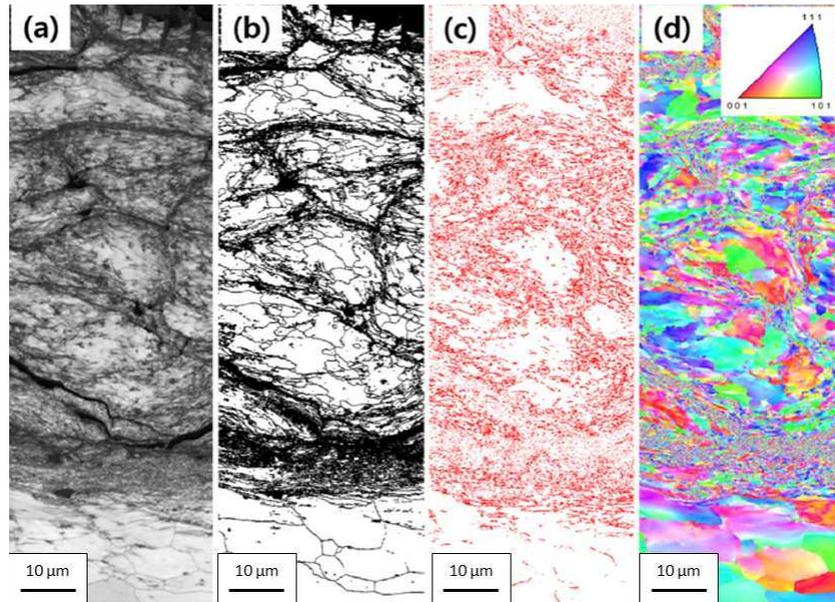


Figure I-29 : Analyse EBSD d'un dépôt de poudre d'acier ODS co-broyée puis recuite à 1200°C montrant (a) le contraste de bande, (b) la distribution des joints de grain, (c) la distribution des sous-joints de grain, (d) la carte IPF selon la direction de dépôt indiquant l'orientation cristallographique des grains [194].

Environ à la même période, une équipe américaine effectue une projection cold spray à partir d'une poudre de composition 14YWT, atomisée et pré-alliée, mais avec seulement 0,01% d'oxygène [195]. Le gaz d'azote utilisé fut porté à 800°C et 35 bars, et la poudre fut projetée sur un mandrin d'aluminium en rotation, de façon à obtenir un revêtement en forme de tube. L'objectif de l'étude était de démontrer la faisabilité d'un concept de gaines fabriquées par cold spray. Ils réussirent à obtenir un dépôt dense de 1 mm d'épaisseur. Le mandrin d'aluminium fut ensuite dissous pour ne laisser que le tube de 14YWT. Après un traitement thermique de 1000°C pendant 1h, la porosité du tube obtenu est inférieure à 0,5% et une recristallisation est observée, permettant ainsi d'améliorer la ductilité du produit. Après cette preuve de concept, la même équipe réitère la procédure sur une poudre 14YWT obtenue par le procédé GARS (décrit dans la section I.2.3) et contenant donc cette fois 0.25% d'oxygène, afin de permettre la précipitation de nano-oxydes [196]. Ils utilisent trois mélanges de gaz porteurs (100% N₂, 50% N₂/50% He, et 95% He/5% N₂) à une pression de 40 bars et des températures de 350°C à 750°C en fonction du mélange de gaz. La Figure I-30 montre les trois dépôts obtenus, et la Figure I-31 montre des images MEB et MET du tube ODS avant et après recuit à 1000°C pendant 1h.

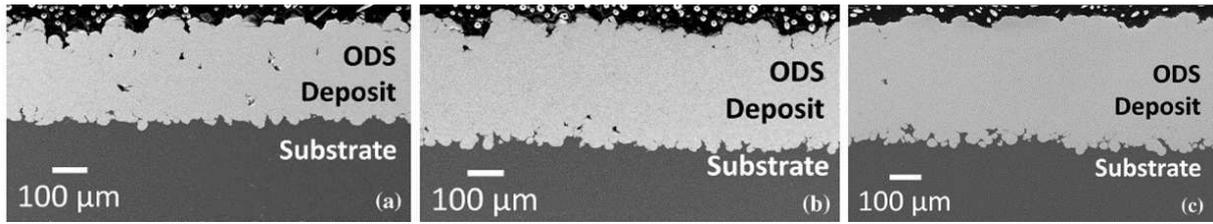


Figure I-30 : Image MEB d'une découpe transverse des dépôts de poudre d'acier ODS 14YWT obtenue par procédé GARS, projetée avec un gaz vecteur (a) 100% N₂, (b) 50% N₂ - 50% He, (c) 5% N₂ - 95% He [196].

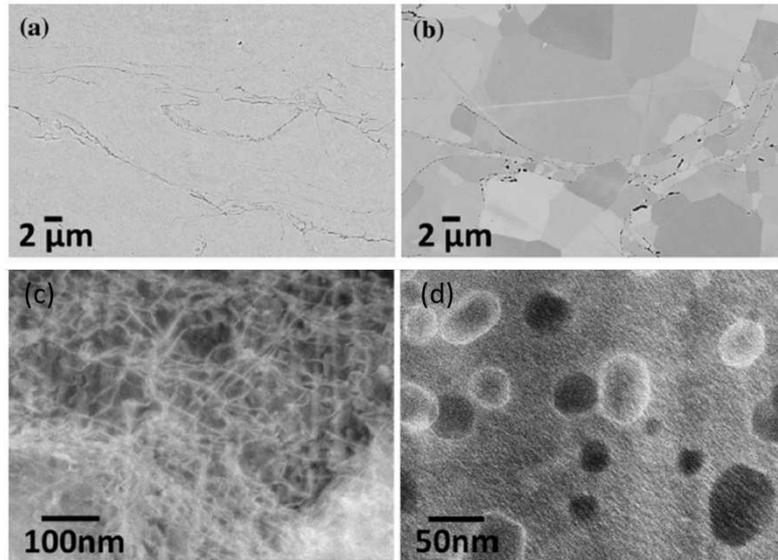


Figure I-31 : Images MEB du dépôt de poudre 14YWT obtenue par procédé GARS avant (a) et après recuit (b), et images MET de ce même dépôt avant (c) et après (d) recuit [196].

Avant recuit, la microstructure montre des grains allongés et hautement déformés dans les régions d'interfaces entre particules de poudre. Une forte densité de dislocation est mise en évidence, et les oxydes présents initialement à la surface de la poudre GARS semblent être dissous par la forte déformation plastique à l'impact, de manière analogue à la mécanosynthèse. Après recuit, la microstructure montre des grains recristallisés de taille supérieure à 10 µm, une disparition de la forêt de dislocations, ainsi qu'une précipitation de nanoparticules. Les auteurs identifient des oxydes de titane et des oxydes d'yttrium de taille allant de 10 à 100 nm.

Ces premières études ont ainsi pu démontrer le potentiel du cold spray pour fabriquer des pièces en aciers ODS. Lenling et al. ont réussi à s'affranchir des difficultés causées par la poudre co-broyée conventionnelle en utilisant une poudre différente de type GARS. La distribution de taille des nano-oxydes nécessite néanmoins d'être encore optimisée.

I.4 Conclusion du chapitre I

Après quelques rappels sur la métallurgie des aciers ODS et l'intérêt qu'ils représentent pour l'industrie nucléaire, l'étude bibliographique proposée dans ce chapitre présente différentes techniques de fabrication additive qui pourraient être utilisées pour obtenir ces matériaux. La fabrication industrielle d'aciers ODS a été arrêtée dans les années 1990 en raison du coût de ces matériaux et du peu d'applications à large échelle. Cependant, la recherche sur ces matériaux est restée très dynamique, portée par les grands projets de nouvelles générations de réacteurs nucléaires (RNR-Na et fusion), et qui pourraient finalement faire émerger une application industrielle à grande échelle au cours du XXI^{ème} siècle. Ainsi, il est important de tenir compte des nouveaux moyens de fabrication pour éventuellement adapter l'élaboration des matériaux aux besoins changeant de ces dernières années.

L'objectif des travaux présentés dans les prochains chapitres est d'évaluer les potentiels et les limites de quelques techniques de fabrication récentes (SLM, DMD, Cold spray), afin de déterminer un éventuel compromis entre performances des aciers ODS et facilité de production. Ils viendront s'ajouter à la littérature relativement récente sur ce sujet.

Bibliographie du chapitre I

- [1] S. J. Zinkle and J. T. Busby, “Structural materials for fission & fusion energy,” *materialstoday*, vol. 12, no. 11, 2009.
- [2] Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, “Monographie : les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium.” 2014. [Online]. Available: <http://www.cea.fr/Pages/domaines-recherche/energies/energie-nucleaire/reacteurs-nucleaires-caloporteur-sodium.aspx>
- [3] J. Cretté, *Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium*. Ed. Techniques Ingénieur, 1988.
- [4] T. Beck *et al.*, “Conceptual design of ASTRID fuel sub-assemblies,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 315, pp. 51–60, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.nucengdes.2017.02.027.
- [5] P. Yvon and F. Carré, “Structural materials challenges for advanced reactor systems,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 385, no. 2, pp. 217–222, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.11.026.
- [6] C. M. Diop, *Physique des réacteurs nucléaires - Bases de la physique nucléaire*. Ed. Techniques Ingénieur, 2016.
- [7] D. MacKay, *Sustainable energy - without the hot air*, Reprinted. Cambridge: UIT Cambridge, 2010.
- [8] J. Weisse, “Fusion thermonucléaire,” *Techniques de l'ingénieur*. 2000.
- [9] J. Aubert *et al.*, “Status of the EU DEMO HCLL breeding blanket design development,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 136, pp. 1428–1432, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.fusengdes.2018.04.133.
- [10] G. Federici, W. Biel, M. R. Gilbert, R. Kemp, N. Taylor, and R. Wenninger, “European DEMO design strategy and consequences for materials,” *Nucl. Fusion*, vol. 57, no. 9, p. 92002, Sep. 2017, doi: 10.1088/1741-4326/57/9/092002.
- [11] L. V. Boccaccini *et al.*, “Objectives and status of EUROfusion DEMO blanket studies,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 109–111, pp. 1199–1206, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.fusengdes.2015.12.054.
- [12] F. Cismondi *et al.*, “Progress in EU Breeding Blanket design and integration,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 136, pp. 782–792, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.fusengdes.2018.04.009.
- [13] K. Ehrlich, E. E. Bloom, and T. Kondo, “International strategy for fusion materials development,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 283–287, pp. 79–88, 2000.
- [14] B. van der Schaaf *et al.*, “The development of EUROFER reduced activation steel,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 69, no. 1–4, pp. 197–203, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0920-3796(03)00337-5.
- [15] G. Pintsuk *et al.*, “European materials development: Results and perspective,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 146, pp. 1300–1307, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.fusengdes.2019.02.063.
- [16] M. Rieth *et al.*, “Impact of materials technology on the breeding blanket design – Recent progress and case studies in materials technology,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 166, p. 112275, May 2021, doi: 10.1016/j.fusengdes.2021.112275.
- [17] W. D. Coolidge, “Tungsten and method of making the same for use as filaments of incandescent electric lamps and for other purposes,” 1913
- [18] A. De Bremaecker, “Past research and fabrication conducted at SCK•CEN on ferritic ODS alloys used as cladding for FBR's fuel pins,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 13–30, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.11.060.
- [19] J. S. Benjamin, “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying,” *Metall. Trans.*, vol. 1, 1970.
- [20] J. J. Huet, “Possible fast-reactor canning material strengthened and stabilized by dispersion,” *Powder Metall.*, vol. 10, pp. 208–215, 1967.

-
- [21] G. R. Odette, M. J. Alinger, and B. D. Wirth, "Recent Developments in Irradiation-Resistant Steels," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 38, no. 1, pp. 471–503, Aug. 2008, doi: 10.1146/annurev.matsci.38.060407.130315.
- [22] W. G. Wolfer, "The Dislocation Bias," *J. Comput.-Aided Mater. Des.*, vol. 14, no. 3, pp. 403–417, Oct. 2007, doi: 10.1007/s10820-007-9051-3.
- [23] G. R. Odette, "On mechanisms controlling swelling in ferritic and martensitic alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 155, pp. 921–927, 1988.
- [24] J. J. Sniegowski and W. G. Wolfer, "On the physical basis for the swelling resistance of ferritic steels," 1983.
- [25] A. B. Sivak, V. M. Chernov, V. A. Romanov, and P. A. Sivak, "Kinetic Monte-Carlo simulation of self-point defect diffusion in dislocation elastic fields in bcc iron and vanadium," *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 1067–1070, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.12.176.
- [26] J. J. Fischer, "Dispersion strengthened ferritic alloy for use in liquid-metal fast breeder reactors (LMFBRs)," Feb. 1978
- [27] G. Korb, M. Rühle, and H.-P. Martinz, "New iron-based ODS-superalloys for high demanding applications," 1991.
- [28] S. Ukai *et al.*, "Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials," *J. Nucl. Mater.*, 1993.
- [29] S. Ukai, T. Nishida, H. Okada, T. Okuda, M. Fujiwara, and K. Asabe, "Development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for FBR core application,(I)," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 3, pp. 256–263, 1997.
- [30] S. Ukai and M. Fujiwara, "Perspective of ODS alloys application in nuclear environments," *J. Nucl. Mater.*, vol. 307, pp. 749–757, 2002.
- [31] S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda, and T. Kobayashi, "Development of 9Cr-ODS Martensitic Steel Claddings for Fuel Pins by means of Ferrite to Austenite Phase Transformation," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 7, pp. 778–788, Jul. 2002, doi: 10.1080/18811248.2002.9715260.
- [32] S. Ukai, S. Kato, T. Furukawa, and S. Ohtsuka, "High-temperature creep deformation in FeCrAl-oxide dispersion strengthened alloy cladding," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 794, p. 139863, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.139863.
- [33] A. Steckmeyer, V. H. Rodrigo, J. M. Gentzbittel, V. Rabeau, and B. Fournier, "Tensile anisotropy and creep properties of a Fe–14CrWTi ODS ferritic steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 426, no. 1–3, pp. 182–188, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2012.03.016.
- [34] R. Lindau *et al.*, "Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts," *Fusion Eng. Des.*, vol. 75–79, pp. 989–996, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.fusengdes.2005.06.186.
- [35] R. L. Klueh *et al.*, "Tensile and creep properties of an oxide dispersion-strengthened ferritic steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 307–311, pp. 773–777, 2002.
- [36] M. . Miller, D. . Hoelzer, E. . Kenik, and K. . Russell, "Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957," *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, pp. 338–341, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.04.085.
- [37] M. K. Miller, E. . Kenik, K. . Russell, L. Heatherly, D. T. Hoelzer, and P. J. Maziasz, "Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, 2003.
- [38] M. K. Miller, D. T. Hoelzer, and K. F. Russell, "Towards Radiation Tolerant Nanostructured Ferritic Alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 654–656, pp. 23–28, Jun. 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.23.
- [39] R. L. Klueh, J. P. Shingledecker, R. W. Swindeman, and D. T. Hoelzer, "Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental
-

- alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 341, no. 2–3, pp. 103–114, May 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.01.017.
- [40] T. S. Chou and H. K. D. H. Bhadeshia, “Crystallographic texture in mechanically alloyed oxide dispersion strengthened MA956 and MA957 steels,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 24A, 1993.
- [41] I.-S. Kim, B.-Y. Choi, C.-Y. Kang, T. Okuda, P. J. Maziasz, and K. Miyahara, “Effect of Ti and W on the mechanical properties and microstructure of 12% Cr base mechanical-alloyed nano-sized ODS ferritic alloys,” *ISIJ Int.*, vol. 43, no. 10, pp. 1640–1646, 2003.
- [42] D. T. Hoelzer, J. Bentley, M. A. Sokolov, M. K. Miller, G. R. Odette, and M. J. Alinger, “Influence of particle dispersions on the high-temperature strength of ferritic alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370, pp. 166–172, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.151.
- [43] S. Ukai, T. Okuda, M. Fujiwara, T. Kobayashi, S. Mizuta, and H. Nakashima, “Characterization of High Temperature Creep Properties in Recrystallized 12Cr-ODS Ferritic Steel Claddings,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 8, pp. 872–879, Aug. 2002, doi: 10.1080/18811248.2002.9715271.
- [44] M. Ratti, D. Leuvrey, M. H. Mathon, and Y. de Carlan, “Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 386–388, pp. 540–543, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.12.171.
- [45] L. Toulabi *et al.*, “Assessment of a new fabrication route for Fe–9Cr–1W ODS cladding tubes,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 47–53, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.12.013.
- [46] L. Toulabi, C. Cayron, P. Olier, R. Logé, and Y. de Carlan, “Relationships between mechanical behavior and microstructural evolutions in Fe 9Cr-ODS during the fabrication route of SFR cladding tubes,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. 410–416, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.04.052.
- [47] T. Tanno, M. Takeuchi, S. Ohtsuka, and T. Kaito, “Corrosion behavior of ODS steels with several chromium contents in hot nitric acid solutions,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 494, pp. 219–226, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.07.008.
- [48] B. Hary, “Compréhension et modélisation de l’influence du taux de renforts et de la texture de déformation sur la recristallisation des aciers ODS ferritiques,” Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 2017.
- [49] J. S. Lee, C. H. Jang, I. S. Kim, and A. Kimura, “Embrittlement and hardening during thermal aging of high Cr oxide dispersion strengthened alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370, pp. 229–233, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.007.
- [50] M. . Mathon, Y. de Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, A. Alamo, and C. . de Novion, “A SANS investigation of the irradiation-enhanced α - α' phases separation in 7–12 Cr martensitic steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 312, no. 2–3, pp. 236–248, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0022-3115(02)01630-6.
- [51] A. Issaoui, “Comportement sous irradiation des aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened) pour le gainage combustible des réacteurs de 4ème génération,” Université de Lille, CEA Saclay, 2020.
- [52] J. Ribis and S. Lozano-Perez, “Orientation relationships and interface structure of α' -Cr nanoclusters embedded in α -Fe matrix after α - α' demixing in neutron irradiated Oxide Dispersion Strengthened material,” *Mater. Lett.*, vol. 74, pp. 143–146, May 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.01.115.
- [53] A.-L. Rouffié, “Compréhension et modélisation de la rupture fragile des aciers renforcés par nano-précipitation : effets de texture, de vieillissement et de composition,” Mines ParisTech, 2014.

-
- [54] T. Tanno *et al.*, “Evaluation of mechanical properties and nano-meso structures of 9–11%Cr ODS steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 440, no. 1–3, pp. 568–574, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.04.006.
- [55] M. S. Farkas and A. A. Bauer, “The solubility and constitution of yttrium in iron-20 to iron-40 w/o chromium alloys,” *Mettalurgy Ceram.*, 1959.
- [56] J.-J. Huet, H. Massaux, L. De Wilde, and J. Noels, “Fabrication et propriétés d’aciers ferritiques renforcés par dispersion,” presented at the 2e Symposium sur la Métallurgie des Poudres, Stuttgart, 1968.
- [57] P. Olier, M. Couvrat, C. Cayron, N. Lochet, and L. Chaffron, “Incidence of mechanical alloying contamination on oxides and carbides formation in ODS ferritic steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. S106–S111, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.03.090.
- [58] M. Praud, “Plasticité d’alliages renforcés par nano-précipitation,” Université de Toulouse 3, 2012.
- [59] X. Boulnat, “FAST high-temperature consolidation of Oxide-Dispersion Strengthened (ODS) steels : process, microstructure, precipitation, properties,” INSA Lyon, 2014.
- [60] M. Nagini, R. Vijay, M. Ramakrishna, A. V. Reddy, and G. Sundararajan, “Influence of the duration of high energy ball milling on the microstructure and mechanical properties of a 9Cr oxide dispersion strengthened ferritic–martensitic steel,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 620, pp. 490–499, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.msea.2014.10.050.
- [61] M. J. Alinger, G. R. Odette, and D. T. Hoelzer, “On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 2, pp. 392–406, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.09.025.
- [62] C. L. Fu, M. Krčmar, G. S. Painter, and X.-Q. Chen, “Vacancy Mechanism of High Oxygen Solubility and Nucleation of Stable Oxygen-Enriched Clusters in Fe,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 22, Nov. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.225502.
- [63] T. Okuda and M. Fujiwara, “Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel,” *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995.
- [64] S.-W. Kim, T. Shobu, S. Ohtsuka, T. Kaito, M. Inoue, and M. Ohnuma, “Kinetic approach for growth and coalescence of nano-size oxide particles in 9Cr-ODS steel using high-energy synchrotron radiation X-rays in SPring-8,” *Mater. Trans.*, vol. 50, no. 4, pp. 917–921, 2009.
- [65] I. Hilger, M. Tegel, M. J. Gorley, P. S. Grant, T. Weißgärber, and B. Kieback, “The structural changes of Y₂O₃ in ferritic ODS alloys during milling,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 447, no. 1–3, pp. 242–247, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.01.026.
- [66] O. Kalokhtina, “Etude par Sonde Atomique Tomographique de la formation de nanoparticules dans les aciers ODS et NDS,” PhD Thesis, 2012.
- [67] L. Toulbi, M. Ratti, G. André, F. Onimus, and Y. de Carlan, “Use of neutron and X-ray diffraction to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 225–228, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.12.071.
- [68] T. Liu, H. Shen, C. Wang, and W. Chou, “Structure evolution of Y₂O₃ nanoparticle/Fe composite during mechanical milling and annealing,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 23, no. 4, pp. 434–439, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.pnsc.2013.06.009.
- [69] L. Dai, Y. Liu, and Z. Dong, “Size and structure evolution of yttria in ODS ferritic alloy powder during mechanical milling and subsequent annealing,” *Powder Technol.*, vol. 217, pp. 281–287, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.powtec.2011.10.039.
- [70] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Prog. Mater. Sci.*, 2001.
-

- [71] P. Olier *et al.*, “Chemical and microstructural evolution on ODS Fe–14CrWTi steel during manufacturing stages,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 40–46, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.10.042.
- [72] S. Noh, B.-K. Choi, S. H. Kang, and T. K. Kim, “INFLUENCE OF MECHANICAL ALLOYING ATMOSPHERES ON THE MICROSTRUCTURES AND MECHANICAL PROPERTIES OF 15Cr ODS STEELS,” *Nucl. Eng. Technol.*, vol. 46, no. 6, pp. 857–862, Dec. 2014, doi: 10.5516/NET.07.2013.096.
- [73] Z. Oksiuta, P. Olier, Y. de Carlan, and N. Baluc, “Development and characterisation of a new ODS ferritic steel for fusion reactor application,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 393, no. 1, pp. 114–119, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.05.013.
- [74] M. Praud, “Plasticité d’alliages renforcés par nano-précipitation,” Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, 2012.
- [75] J.-H. Gwon, J.-H. Kim, and K.-A. Lee, “Effects of cryomilling on the microstructures and high temperature mechanical properties of oxide dispersion strengthened steel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 459, pp. 205–216, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.01.032.
- [76] J.-H. Gwon, J.-H. Kim, and K.-A. Lee, “Effect of cryomilling on the high temperature creep properties of oxide dispersion strengthened steels,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 676, pp. 209–215, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.08.113.
- [77] J. H. Kim *et al.*, “Effects of processing condition on the microstructural and tensile properties of 14Cr-based oxide dispersion strengthened alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 449, no. 1–3, pp. 300–307, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.09.043.
- [78] J. H. Kim and C. H. Park, “Effect of milling temperature on nanoclusters and ultra fine grained microstructure of oxide dispersion strengthened steel,” *J. Alloys Compd.*, vol. 585, pp. 69–74, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.09.085.
- [79] J. H. Kim, T. S. Byun, E. Shin, J.-B. Seol, S. Young, and N. S. Reddy, “Small angle neutron scattering analyses and high temperature mechanical properties of nano-structured oxide dispersion-strengthened steels produced via cryomilling,” *J. Alloys Compd.*, vol. 651, pp. 363–374, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.08.100.
- [80] J. H. Kim *et al.*, “Cryomilling effect on the mechanical alloying behaviour of ferritic oxide dispersion strengthened powder with Y₂O₃,” *J. Alloys Compd.*, vol. 580, pp. 125–130, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.04.165.
- [81] X. Boulnat, “FAST high-temperature consolidation of Oxide-Dispersion Strengthened (ODS) steels : Process, microstructure, precipitation, properties,” INSA Lyon, 2014.
- [82] S. Ukai, S. Ohtsuka, T. Kaito, Y. de Carlan, J. Ribis, and J. Malaplate, “Oxide dispersion-strengthened/ferrite-martensite steels as core materials for Generation IV nuclear reactors,” in *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*, Elsevier, 2017, pp. 357–414. Accessed: Nov. 22, 2019. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081009062000100>
- [83] M. Serrano, M. Hernández-Mayoral, and A. García-Junceda, “Microstructural anisotropy effect on the mechanical properties of a 14Cr ODS steel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 103–109, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.08.016.
- [84] 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,” Université de Grenoble-Alpes, 2015.
- [85] H. Zhang *et al.*, “Processing and microstructure characterisation of oxide dispersion strengthened Fe–14Cr–0.4Ti–0.25Y 2 O 3 ferritic steels fabricated by spark plasma sintering,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 464, pp. 61–68, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.04.029.

-
- [86] I. Hilger *et al.*, “Fabrication and characterization of oxide dispersion strengthened (ODS) 14Cr steels consolidated by means of hot isostatic pressing, hot extrusion and spark plasma sintering,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 472, pp. 206–214, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.09.036.
- [87] L. Toualbi, “Optimisation de la gamme de fabrication de tubes en aciers renforcés par une dispersion nanométriques d’oxydes (ODS): compréhension des relations microstructure / propriétés mécaniques,” Mines ParisTech, 2012.
- [88] B. Dubost and P. Sainfort, *Durcissement par précipitation des alliages d’aluminium*, Ed. Technique de l’ingénieur. 1991.
- [89] T. Gladman, “Precipitation hardening in metals,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 1, pp. 30–36, Jan. 1999, doi: 10.1179/026708399773002782.
- [90] G. Spartacus, “Evolution des nano-oxydes et de la microstructure au cours du procédé de fabrication d’aciers renforcés par dispersion d’oxydes,” Université Grenoble Alpes, 2020.
- [91] G. C. Wood, T. Hodgkiess, and D. P. Whittle, “A comparison of the scaling behaviour of pure iron-chromium and nickel-chromium alloys in oxygen,” *Corros. Sci.*, 1966.
- [92] G. Spartacus *et al.*, “Characterization of the nature and morphology of coarse precipitation in various oxide dispersion strengthened steels,” *Materialia*, vol. 17, p. 101117, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.mtla.2021.101117.
- [93] R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H. S. Cho, H. Kishimoto, and A. Kimura, “Pre- and post-deformation microstructures of oxide dispersion strengthened ferritic steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370, pp. 222–228, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.141.
- [94] M. Klimiankou, R. Lindau, and A. Möslang, “Direct correlation between morphology of (Fe,Cr)₂₃C₆ precipitates and impact behavior of ODS steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370, pp. 173–178, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.150.
- [95] H. Sakasegawa *et al.*, “Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 384, no. 2, pp. 115–118, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.11.001.
- [96] H. Sakasegawa *et al.*, “Stability of non-stoichiometric clusters in the MA957 ODS ferritic alloy,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 229–232, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.12.056.
- [97] A. Kimura *et al.*, “Development of Al added high-Cr ODS steels for fuel cladding of next generation nuclear systems,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 176–179, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.12.300.
- [98] Z. Oksiuta and N. Baluc, “Optimization of the chemical composition and manufacturing route for ODS RAF steels for fusion reactor application,” *Nucl. Fusion*, vol. 49, no. 5, p. 55003, May 2009, doi: 10.1088/0029-5515/49/5/055003.
- [99] G. R. Odette, “On the status and prospects for nanostructured ferritic alloys for nuclear fission and fusion application with emphasis on the underlying science,” *Scr. Mater.*, vol. 143, pp. 142–148, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.06.021.
- [100] S. M. S. Aghamiri, T. Sowa, S. Ukai, N. Oono, K. Sakamoto, and S. Yamashita, “Microstructure and texture evolution and ring-tensile properties of recrystallized FeCrAl ODS cladding tubes,” *Mater. Sci. Eng. A*, p. 138636, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.138636.
- [101] J. Ribis and Y. de Carlan, “Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 1, pp. 238–252, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2011.09.042.
- [102] Y. Wu, E. M. Haney, N. J. Cunningham, and G. R. Odette, “Transmission electron microscopy characterization of the nanofeatures in nanostructured ferritic alloy MA957,”
-

- Acta Mater.*, vol. 60, no. 8, pp. 3456–3468, May 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.03.012.
- [103] S. Yamashita *, S. Ohtsuka, N. Akasaka, S. Ukai, and S. Ohnuki, “Formation of nanoscale complex oxide particles in mechanically alloyed ferritic steel,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 84, no. 8, pp. 525–529, Jul. 2004, doi: 10.1080/09500830412331303609.
- [104] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, and T. Narita, “Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, pp. 372–376, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.04.043.
- [105] M. Klimiankou, R. Lindau, and A. Moslang, “HRTEM Study of yttrium oxide particles in ODS steels for fusion reactor application,” *J. Cryst. Growth*, 2002.
- [106] M. Klimiankou, R. Lindau, and A. Möslang, “TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic–martensitic steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, pp. 347–351, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.04.083.
- [107] V. Badjeck, M. G. Walls, L. Chaffron, J. Malaplate, and K. March, “New insights into the chemical structure of $Y_2Ti_2O_7-\delta$ nanoparticles in oxide dispersion-strengthened steels designed for sodium fast reactors by electron energy-loss spectroscopy,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 456, pp. 292–301, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.09.058.
- [108] M. A. Thual, J. Ribis, T. Baudin, V. Klosek, Y. de Carlan, and M. H. Mathon, “Relaxation path of nanoparticles in an oxygen-enriched ferritic oxide-dispersion-strengthened alloy,” *Scr. Mater.*, vol. 136, pp. 37–40, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.04.014.
- [109] P. Unifantowicz, T. Płociński, C. A. Williams, R. Schäublin, and N. Baluc, “Structure of complex oxide nanoparticles in a Fe–14Cr–2W–0.3Ti–0.3Y₂O₃ ODS RAF steel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. S158–S163, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.04.048.
- [110] M. H. Mathon, M. Perrut, S. Y. Zhong, and Y. de Carlan, “Small angle neutron scattering study of martensitic/ferritic ODS alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 147–153, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.12.010.
- [111] N. H. Oono and S. Ukai, “Precipitation of Oxide Particles in Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Ferritic Steels,” *Mater. Trans.*, vol. 59, no. 10, p. 1651 to 1658, 2018.
- [112] J. Ribis, M.-L. Lescoat, S. Y. Zhong, M.-H. Mathon, and Y. de Carlan, “Influence of the low interfacial density energy on the coarsening resistivity of the nano-oxide particles in Ti-added ODS material,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. S101–S105, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2012.10.051.
- [113] A. J. London *et al.*, “Effect of Ti and Cr on dispersion, structure and composition of oxide nano-particles in model ODS alloys,” *Acta Mater.*, vol. 97, pp. 223–233, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2015.06.032.
- [114] S. Y. Zhong *et al.*, “Study of the thermal stability of nanoparticle distributions in an oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 154–159, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.12.028.
- [115] S. Y. Zhong, J. Ribis, N. Lochet, Y. de Carlan, V. Klosek, and M. H. Mathon, “Influence of nano-particle coherency degree on the coarsening resistivity of the nano-oxide particles of Fe–14Cr–1W ODS alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 455, no. 1–3, pp. 618–623, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.08.045.
- [116] M.-L. Lescoat, “Etude du comportement des nano-renforts des matériaux ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sous irradiation : Approche analytique par des irradiations aux ions,” Université de Lille, 2012.

-
- [117] I. Monnet, P. Dubuisson, Y. Serruys, M. O. Ruault, O. Karitasov, and B. Jouffrey, "Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 335, no. 3, pp. 311–321, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.05.018.
- [118] T. R. Allen *et al.*, "Radiation response of a 9 chromium oxide dispersion strengthened steel to heavy ion irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 375, no. 1, pp. 26–37, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.11.001.
- [119] S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ukai, and S. Ohnuki, "Microstructural development of a heavily neutron-irradiated ODS ferritic steel (MA957) at elevated temperature," *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370, pp. 202–207, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.145.
- [120] M.-L. Lescoat *et al.*, "Radiation-induced Ostwald ripening in oxide dispersion strengthened ferritic steels irradiated at high ion dose," *Acta Mater.*, vol. 78, pp. 328–340, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.06.060.
- [121] K. Verhiest *et al.*, "Experimental study on the contact angle formation of solidified iron–chromium droplets onto yttria ceramic substrates for the yttria/ferrous alloy system with variable chromium content," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, pp. 2187–2200, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.137.
- [122] K. Verhiest *et al.*, "Advances in the development of corrosion and creep resistant nano-yttria dispersed ferritic/martensitic alloys using the rapid solidification processing technique," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 9, pp. 14319–14334, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.06.023.
- [123] K. Verhiest *et al.*, "Comprehensive study on the sintering behavior of yttria nano-powder in contact with electrolytic iron using the rapid solidification processing technique," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 7679–7692, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.12.109.
- [124] Z. Shi and F. Han, "The microstructure and mechanical properties of micro-scale Y2O3 strengthened 9Cr steel fabricated by vacuum casting," *Mater. Des. 1980-2015*, vol. 66, pp. 304–308, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2014.10.075.
- [125] M. A. Moghadasi, M. Nili-Ahmadabadi, F. Forghani, and H. S. Kim, "Development of an oxide-dispersion-strengthened steel by introducing oxygen carrier compound into the melt aided by a general thermodynamic model," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, Dec. 2016, doi: 10.1038/srep38621.
- [126] J. R. Rieken, I. E. Anderson, M. J. Kramer, G. R. Odette, E. Stergar, and E. Haney, "Reactive gas atomization processing for Fe-based ODS alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 65–75, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.08.015.
- [127] E. Gil, J. Cortés, I. Iturriza, and N. Ordás, "XPS and SEM analysis of the surface of gas atomized powder precursor of ODS ferritic steels obtained through the STARS route," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 182–191, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.205.
- [128] D. Pazos *et al.*, "ODS ferritic steels obtained from gas atomized powders through the STARS processing route: Reactive synthesis as an alternative to mechanical alloying," *Nucl. Mater. Energy*, vol. 17, pp. 1–8, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.nme.2018.06.014.
- [129] N. Ordás *et al.*, "The role of yttrium and titanium during the development of ODS ferritic steels obtained through the STARS route: TEM and XAS study," *J. Nucl. Mater.*, vol. 504, pp. 8–22, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.03.020.
- [130] J. C. Walker, K. M. Berggreen, A. R. Jones, and C. J. Sutcliffe, "Fabrication of Fe-Cr-Al Oxide Dispersion Strengthened PM2000 Alloy Using Selective Laser Melting," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 11, no. 7, pp. 541–546, Jul. 2009, doi: 10.1002/adem.200800407.
- [131] T. Boegelein, S. N. Dryepontd, A. Pandey, K. Dawson, and G. J. Tatlock, "Mechanical response and deformation mechanisms of ferritic oxide dispersion strengthened steel
-

- structures produced by selective laser melting,” *Acta Mater.*, vol. 87, pp. 201–215, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2014.12.047.
- [132] E. Vasquez *et al.*, “Elaboration of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr stainless steel by selective laser melting,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 267, pp. 403–413, May 2019, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2018.12.034.
- [133] F. Laverne, F. Segonds, and P. Dubois, “Fabrication additive - Principe généraux,” *Techniques de l'ingénieur*. 2016.
- [134] W. J. Sames, F. A. List, S. Pannala, R. R. Dehoff, and S. S. Babu, “The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 61, no. 5, pp. 315–360, Jul. 2016, doi: 10.1080/09506608.2015.1116649.
- [135] T. DebRoy *et al.*, “Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 92, pp. 112–224, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
- [136] H. Fayazfar *et al.*, “A critical review of powder-based additive manufacturing of ferrous alloys: Process parameters, microstructure and mechanical properties,” *Mater. Des.*, vol. 144, pp. 98–128, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.02.018.
- [137] U. Scipioni Bertoli, A. J. Wolfer, M. J. Matthews, J.-P. R. Delplanque, and J. M. Schoenung, “On the limitations of Volumetric Energy Density as a design parameter for Selective Laser Melting,” *Mater. Des.*, vol. 113, pp. 331–340, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2016.10.037.
- [138] M. Tang, P. C. Pistorius, and J. L. Beuth, “Prediction of lack-of-fusion porosity for powder bed fusion,” *Addit. Manuf.*, vol. 14, pp. 39–48, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.addma.2016.12.001.
- [139] S. Pouzet, “Fabrication additive de composites à matrice titane par fusion laser de poudre projetée,” Mines ParisTech, 2016.
- [140] S. Pillot, “Fusion laser sélective de lit de poudres métalliques,” *Techniques de l'ingénieur*. 2016.
- [141] W. E. King *et al.*, “Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 214, no. 12, pp. 2915–2925, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2014.06.005.
- [142] S. A. Khairallah, A. T. Anderson, A. Rubenchik, and W. E. King, “Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones,” *Acta Mater.*, vol. 108, pp. 36–45, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.02.014.
- [143] E. Vasquez *et al.*, “Effect of powder characteristics on production of oxide dispersion strengthened Fe 14Cr steel by laser powder bed fusion,” *Powder Technol.*, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.11.022.
- [144] W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of solidification*, 3. rev. ed., Reprinted. Aedermannsdorf: Trans Tech Publ, 1992.
- [145] L. L. Parimi, R. G. A., D. Clark, and M. M. Attallah, “Microstructural and texture development in direct laser fabricated IN718,” *Mater. Charact.*, vol. 89, pp. 102–111, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2013.12.012.
- [146] T. Wang, Y. Y. Zhu, S. Q. Zhang, H. B. Tang, and H. M. Wang, “Grain morphology evolution behavior of titanium alloy components during laser melting deposition additive manufacturing,” *J. Alloys Compd.*, vol. 632, pp. 505–513, May 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.01.256.
- [147] B. AlMangour, D. Grzesiak, T. Borkar, and J.-M. Yang, “Densification behavior, microstructural evolution, and mechanical properties of TiC/316L stainless steel nanocomposites fabricated by selective laser melting,” *Mater. Des.*, vol. 138, pp. 119–128, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.10.039.

-
- [148] A. Chniouel, “Etude de l’élaboration de l’acier inoxydable 316L par fusion laser sélective sur lit de poudre: influence des paramètres du procédé, des caractéristiques de la poudre, et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques.” PhD Thesis, Université Paris-Saclay, 2019.
- [149] O. Andreau *et al.*, “Texture control of 316L parts by modulation of the melt pool morphology in selective laser melting,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 264, pp. 21–31, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2018.08.049.
- [150] S.-H. Sun, K. Hagihara, and T. Nakano, “Effect of scanning strategy on texture formation in Ni-25 at.%Mo alloys fabricated by selective laser melting,” *Mater. Des.*, vol. 140, pp. 307–316, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.11.060.
- [151] R. Casati, J. Lemke, and M. Vedani, “Microstructure and Fracture Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 8, pp. 738–744, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jmst.2016.06.016.
- [152] L. Liu *et al.*, “Dislocation network in additive manufactured steel breaks strength–ductility trade-off,” *Mater. Today*, vol. 21, no. 4, pp. 354–361, May 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2017.11.004.
- [153] P. Guo, B. Zou, C. Huang, and H. Gao, “Study on microstructure, mechanical properties and machinability of efficiently additive manufactured AISI 316L stainless steel by high-power direct laser deposition,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 240, pp. 12–22, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2016.09.005.
- [154] F. Villaret, X. Boulnat, P. Aubry, J. Zollinger, D. Fabrègue, and Y. de Carlan, “Modelling of delta ferrite to austenite phase transformation kinetics in martensitic steels: Application to rapid cooling in additive manufacturing,” *Materialia*, vol. 18, p. 101157, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.mtla.2021.101157.
- [155] J. Maisonneuve, C. Colin, Y. Bienvenu, and P. Aubry, “Etude des phénomènes thermiques associés à la fabrication directe de pièces en TA6V par projection laser,” 2006.
- [156] T. de Terris *et al.*, “Optimization and comparison of porosity rate measurement methods of Selective Laser Melted metallic parts,” *Addit. Manuf.*, vol. 28, pp. 802–813, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.05.035.
- [157] T. Boegelein, E. Louvis, K. Dawson, G. J. Tatlock, and A. R. Jones, “Characterisation of a complex thin walled structure fabricated by selective laser melting using a ferritic oxide dispersion strengthened steel,” *Mater. Charact.*, vol. 112, pp. 30–40, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2015.11.021.
- [158] R. M. Hunt, K. J. Kramer, and B. El-Dasher, “Selective laser sintering of MA956 oxide dispersion strengthened steel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 464, pp. 80–85, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.04.011.
- [159] K. Euh, B. Arkhurst, I. H. Kim, H.-G. Kim, and J. H. Kim, “Stability of Y-Ti-O Nanoparticles During Laser Deposition of Oxide Dispersion Strengthened Steel Powder,” *Met Mater Int*, vol. 23, no. 6, pp. 1063–1074, 2017.
- [160] B. Arkhurst, J.-J. Park, C.-H. Lee, and J. H. Kim, “Direct Laser Deposition of 14Cr Oxide Dispersion Strengthened Steel Powders Using Y₂O₃ and HfO₂ Dispersoids,” *Korean J. Met. Mater.*, vol. 55, no. 8, Aug. 2017, doi: 10.3365/KJMM.2017.55.8.550.
- [161] Y. Shi, Z. Lu, H. Xu, R. Xie, Y. Ren, and G. Yang, “Microstructure characterization and mechanical properties of laser additive manufactured oxide dispersion strengthened Fe-9Cr alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 791, pp. 121–133, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.284.
- [162] Y. Shi, Z. Lu, L. Yu, R. Xie, Y. Ren, and G. Yang, “Microstructure and tensile properties of Zr-containing ODS-FeCrAl alloy fabricated by laser additive manufacturing,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 774, p. 138937, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.138937.
-

- [163] R. Gao, L. Zeng, H. Ding, T. Zhang, X. Wang, and Q. Fang, "Characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steel fabricated by electron beam selective melting," *Mater. Des.*, vol. 89, pp. 1171–1180, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2015.10.073.
- [164] C. Doñate-Buendía *et al.*, "Oxide dispersion-strengthened alloys generated by laser metal deposition of laser-generated nanoparticle-metal powder composites," *Mater. Des.*, vol. 154, pp. 360–369, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.05.044.
- [165] C. Doñate-Buendía *et al.*, "Microstructure formation and mechanical properties of ODS steels built by laser additive manufacturing of nanoparticle coated iron-chromium powders," *Acta Mater.*, vol. 206, p. 116566, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2020.116566.
- [166] Y. Zhong, L. Liu, J. Zou, X. Li, D. Cui, and Z. Shen, "Oxide dispersion strengthened stainless steel 316L with superior strength and ductility by selective laser melting," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 42, pp. 97–105, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jmst.2019.11.004.
- [167] W. Zhai, W. Zhou, S. M. L. Nai, and J. Wei, "Characterization of nanoparticle mixed 316 L powder for additive manufacturing," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 47, pp. 162–168, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jmst.2020.02.019.
- [168] M. Ghayoor, K. Lee, Y. He, C. Chang, B. K. Paul, and S. Pasebani, "Selective laser melting of austenitic oxide dispersion strengthened steel: Processing, microstructural evolution and strengthening mechanisms," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 788, p. 139532, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.139532.
- [169] B. Li, B. Qian, Y. Xu, Z. Liu, J. Zhang, and F. Xuan, "Additive manufacturing of ultrafine-grained austenitic stainless steel matrix composite via vanadium carbide reinforcement addition and selective laser melting: Formation mechanism and strengthening effect," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 745, pp. 495–508, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.01.008.
- [170] M. Opprecht, J.-P. Garandet, G. Roux, C. Flament, and M. Soulier, "A solution to the hot cracking problem for aluminium alloys manufactured by laser beam melting," *Acta Mater.*, vol. 197, pp. 40–53, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.07.015.
- [171] R. Maestracci, "Influence de la microstructure sur les mécanismes d'endommagement thermomécanique de revêtements à base d'acier inoxydable AISI 316L réalisés par projection dynamique par gaz froid 'cold spray,'" Mines ParisTech, 2016.
- [172] V. K. Champagne, Ed., *The cold spray materials deposition process: fundamentals and applications*. Cambridge: Woodhead, 2007.
- [173] A. P. Alkhimov, A. N. Papyrin, V. F. Kosarev, N. I. Nesterovich, and M. M. Shushpanov, "Gas-dynamic spraying method for applying a coating," 5,302,414, 1994
- [174] H. Assadi, H. Kreye, F. Gärtner, and T. Klassen, "Cold spraying – A materials perspective," *Acta Mater.*, vol. 116, pp. 382–407, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.06.034.
- [175] J. Pattison, S. Celotto, R. Morgan, M. Bray, and W. O'Neill, "Cold gas dynamic manufacturing: A non-thermal approach to freeform fabrication," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 47, no. 3–4, pp. 627–634, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.ijmachtools.2006.05.001.
- [176] R. N. Raoelison, C. Verdy, and H. Liao, "Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications," *Mater. Des.*, vol. 133, pp. 266–287, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.07.067.
- [177] A. Sova, S. Grigoriev, A. Okunkova, and I. Smurov, "Potential of cold gas dynamic spray as additive manufacturing technology," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 69, no. 9–12, pp. 2269–2278, Dec. 2013, doi: 10.1007/s00170-013-5166-8.

-
- [178] S. Yin *et al.*, “Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications,” *Addit. Manuf.*, vol. 21, pp. 628–650, May 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.04.017.
- [179] T. Schmidt *et al.*, “From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 18, no. 5–6, pp. 794–808, Dec. 2009, doi: 10.1007/s11666-009-9357-7.
- [180] H. Assadi *et al.*, “On Parameter Selection in Cold Spraying,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 20, no. 6, pp. 1161–1176, Dec. 2011, doi: 10.1007/s11666-011-9662-9.
- [181] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, and H. Kreye, “Development of a generalized parameter window for cold spray deposition,” *Acta Mater.*, vol. 54, no. 3, pp. 729–742, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2005.10.005.
- [182] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, and H. Kreye, “Bonding mechanism in cold gas spraying,” *Acta Mater.*, vol. 51, no. 15, pp. 4379–4394, Sep. 2003, doi: 10.1016/S1359-6454(03)00274-X.
- [183] J. Vlcek, L. Gimeno, H. Huber, and E. Lugscheider, “A Systematic Approach to Material Eligibility for the Cold-Spray Process,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 125–133, Mar. 2005, doi: 10.1361/10599630522738.
- [184] M. Grujicic, J. R. Saylor, D. E. Beasley, W. S. DeRosset, and D. Helfrich, “Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 219, no. 3–4, pp. 211–227, Dec. 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(03)00643-3.
- [185] M. Grujicic, C. Zhao, W. DeRosset, and D. Helfrich, “Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process,” *Mater. Des.*, vol. 25, no. 8, pp. 681–688, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.matdes.2004.03.008.
- [186] S. Guetta, “Influence des conditions d’impact sur l’adhérence de cuivre projeté dynamiquement sur de l’aluminium,” Mines ParisTech, 2010.
- [187] S. Yin, X. Wang, W. Li, H. Liao, and H. Jie, “Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 259, pp. 294–300, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.036.
- [188] K. Kim, W. Li, and X. Guo, “Detection of oxygen at the interface and its effect on strain, stress, and temperature at the interface between cold sprayed aluminum and steel substrate,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1720–1726, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.10.022.
- [189] W.-Y. Li, H. Liao, C.-J. Li, H.-S. Bang, and C. Coddet, “Numerical simulation of deformation behavior of Al particles impacting on Al substrate and effect of surface oxide films on interfacial bonding in cold spraying,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 11, pp. 5084–5091, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.11.020.
- [190] W.-Y. Li, C. Zhang, X. Guo, C.-J. Li, H. Liao, and C. Coddet, “Study on impact fusion at particle interfaces and its effect on coating microstructure in cold spraying,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 2, pp. 517–526, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.06.026.
- [191] M. Villa, S. Dosta, and J. M. Guilemany, “Optimization of 316L stainless steel coatings on light alloys using Cold Gas Spray,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 235, pp. 220–225, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.07.036.
- [192] H. Koivuluoto, M. Honkanen, and P. Vuoristo, “Cold-sprayed copper and tantalum coatings — Detailed FESEM and TEM analysis,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 15, pp. 2353–2361, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.01.001.
- [193] S. H. Kang, D.-Y. Park, B.-K. Choi, S. Noh, and T. K. Kim, “Spray of Mechanically Alloyed F/M-ODS Steel Powder,” presented at the Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting, Jeju, Korea, 2016.
-

- [194] S. H. Kang, C.-K. Rhee, S. Noh, and T. K. Kim, "Spray deposition of mechanically alloyed F/M ODS powder," *Arch Met. Mater.*, vol. 64, no. 2, pp. 607–611, 2019, doi: 10.24425/amm.2019.127586.
- [195] B. Maier, M. Lenling, H. Yeom, G. Johnson, S. Maloy, and K. Sridharan, "A novel approach for manufacturing oxide dispersion strengthened (ODS) steel cladding tubes using cold spray technology," *Nucl. Eng. Technol.*, vol. 51, no. 4, pp. 1069–1074, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.net.2019.01.015.
- [196] M. Lenling *et al.*, "Manufacturing Oxide Dispersion-Strengthened (ODS) Steel Fuel Cladding Tubes Using the Cold Spray Process," *JOM*, vol. 71, no. 8, pp. 2868–2873, Aug. 2019, doi: 10.1007/s11837-019-03582-w.

Chapitre II.

Matériaux et méthodes expérimentales

*« Le savant n'est pas l'homme qui fournit les vraies réponses ;
C'est celui qui pose les vraies questions. »*
Claude Lévi-Strauss, *Le cru et le cuit* (1964)

Ce chapitre a pour but de présenter la nomenclature des matériaux et les notions expérimentales de base nécessaires à la compréhension des chapitres suivants. L'appellation des matériaux étudiés et leurs moyens d'obtention seront dans un premier temps décrits. Les différentes techniques expérimentales utilisées seront ensuite introduites, avec la préparation des échantillons qui leur est propre.

Contenu du chapitre

II.1	Descriptions des matériaux.....	85
II.1.1	Obtention et caractérisation des poudres.....	85
II.1.1.1	Poudres atomisées de référence (A).....	87
II.1.1.2	Poudre composite (C).....	88
II.1.1.3	Poudres co-broyées (B).....	89
II.1.1.4	Poudres STARS (S).....	90
II.1.2	Consolidation des poudres.....	91
II.1.2.1	Compaction Isostatique à Chaud (CIC).....	92
II.1.2.2	Spark Plasma Sintering (SPS).....	93
II.1.2.3	Selective Laser Melting (SLM).....	93
II.1.2.4	Direct Metal Deposition (DMD).....	94
II.1.2.5	Cold spray (CS).....	94
II.2	Techniques de caractérisation expérimentales.....	95
II.2.1	Découpe des échantillons et observations métallographiques de bases.....	95
II.2.2	Mesure de densité par la méthode d'Archimède.....	97
II.2.3	Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	97
II.2.3.1	Préparation des échantillons.....	97
II.2.3.2	Acquisition.....	98
II.2.3.3	Traitement des données.....	99
II.2.4	Microscope électronique en transmission (MET).....	99
II.2.4.1	Préparation des lames minces.....	99
II.2.4.2	Modes d'observation.....	100
II.2.5	Analyse d'images par la méthode « Weka ».....	100
II.2.6	Diffusion aux petits angles.....	102
II.2.6.1	Préparation des échantillons et acquisition des données.....	103
II.2.6.2	Corrections et normalisations des données.....	104
II.2.6.3	Traitements et ajustements des données.....	104
II.2.6.4	Théorie de la diffusion.....	107
II.2.7	Microdureté.....	111
II.2.8	Essais de traction à haute température.....	111
II.3	Conclusion du chapitre II.....	112
	Bibliographie du chapitre II.....	113

II.1 Descriptions des matériaux

Les matériaux étudiés dans ce manuscrit sont des aciers ferritiques de nuance Fe-14Cr renforcés en oxydes d'yttrium (Oxide Dispersion Strengthened) ou non renforcés. Plusieurs poudres ont été obtenues à partir de différents procédés d'élaboration ou avec de légères variations de composition en éléments d'alliage. Ces poudres ont ensuite été consolidées par divers moyens de fabrication conventionnels ou de fabrication additive.

Chaque type de poudre a ses caractéristiques propres, et chaque procédé de consolidation fait appel à des mécanismes qui lui sont spécifiques. En métallurgie des poudres, l'association « poudre – procédé de consolidation » est particulièrement importante et peut donner des matériaux très différents. La fabrication additive repose sur des mécanismes bien distincts des procédés de consolidation conventionnels d'aciers ODS (CIC, filage...). La démarche retenue pour ce travail de thèse a été de proposer de nouveaux types de poudre afin d'obtenir les combinaisons poudre – procédé les plus pertinentes pour élaborer les matériaux ODS en FA. Ces poudres n'étaient pas toujours disponibles dans « l'état » souhaité et il a parfois fallu trouver de nouvelles méthodes pour approvisionner celles-ci afin d'investiguer tous les couples poudre-procédé jugés intéressants. Ceci a complexifié sensiblement le tableau des matériaux utilisés pour ce travail de recherche.

II.1.1 Obtention et caractérisation des poudres

Les types de poudres utilisés pour l'élaboration des matériaux étudiés peuvent se regrouper en 4 catégories :

- Les poudres Fe-14Cr atomisées et non renforcées. Elles serviront pour élaborer des matériaux non renforcés de référence, ou comme poudre de base pour élaborer les échantillons ODS.
- La poudre ODS composite.
- Les poudres ODS co-broyées.
- Les poudres ODS STARS.

La liste des poudres avec leur dénomination dans le manuscrit et leur composition chimique est disponible dans le Tableau II-1. Ce tableau récapitulatif donne aussi des informations sur l'origine et le procédé d'obtention de chaque poudre. L'obtention et la caractérisation de ces poudres est décrite plus précisément dans les sous-sections suivantes.

Tableau II-1 : Compositions chimiques des poudres utilisées dans ces travaux.

Appellation	Code SRMA (CEA)	Obtention	Fe	Cr	W	Mn	Mo	Ni	Si	C	O	Ti	Y	Ajout Y ₂ O ₃
A-14Cr1W-NR	H33	Atom. <i>Nanoval</i>	Bal.	14.05	0.96	0.07	0.145	0.292	-	0.038	0.093	<0.0001	-	-
A-14Cr2W-NR	H38	Atom. <i>CEIT</i>	Bal.	13.93	1.96	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-
A-14Cr1W-Ti-NR	H28	Atom. <i>Nanoval</i>	Bal.	14.2	1.01	0.06	<0.005	0.013	0.024	0.009	0.061	0.15	-	-
C-14Cr1W-Ti-R0.5	H28-C	Composite <i>CEA</i>	Bal.	14.1	1.01	0.06	<0.005	0.012	0.025	0.015	0.21	0.15	0.29	0.5
B-14Cr1W-Ti-R0.2	N37	Co-broyage <i>PLANSEE</i>	Bal.	13.5	0.99	0.092	-	0.056	-	0.016	0.117	0.1584	0.146	0.2
B-Zoz12	K32-M4	Co-broyage <i>Zoz GmbH</i>	Bal.	14	1.11	0.34	-	0.2	0.3	0.015	0.05	0.23	0.17	0.22
<i>B-Zoz8</i>	K32-M3	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
<i>B-Zoz4</i>	K32-M2	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
<i>B-Zoz2</i>	K32-M1	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
S-14Cr2W-YTi-0.1O	H39	STARS <i>CEIT</i>	Bal.	14.29	2.21	-	-	-	-	0.017	0.105	0.303	0.244	-
S-14Cr2W-YTi-0.2O	H40	STARS <i>CEIT</i>	Bal.	14.29	2.21	-	-	-	-	0.017	0.198	0.303	0.244	-

Dans le Tableau II-1, la mention « - » signifie que la teneur n'a pas été déterminée et est considérée comme faible. Les poudres peuvent aussi contenir des traces d'autres impuretés comme de l'azote (30 à 80 ppm), de l'hydrogène (10 à 80 ppm), ou du soufre (< 20 ppm). Les analyses chimiques ont été réalisées par Bureau Veritas ou CEIT avec les techniques suivantes :

- Fusion Réductrice – Conductivité Thermique (FRCT) pour le N,
- Fusion Réductrice Absorption Infrarouge (FRIR) pour l'O,
- Combustion à détection infra-rouge (CIR) pour le C,
- Spectroscopie d'émission Plasma (ICP) pour les autres éléments métalliques.

II.1.1.1 Poudres atomisées de référence (A)

Trois poudres d'aciers inoxydables de référence ont été obtenues :

- Une poudre pré-alliée Fe-14Cr-1W, appelée **A-14Cr1W-NR** (A pour Atomisée et NR pour Non Renforcée), a été atomisée par Nanoval puis tamisée à 70 µm. Elle est utilisée comme matériau de référence pour les procédés LAM.
- Une poudre pré-alliée Fe-14Cr-2W, appelé **A-14Cr2W-NR**, a été atomisée par CEIT puis tamisée à 50 µm. Elle est utilisée comme matériau de référence pour le procédé Cold Spray.
- Une poudre pré-alliée Fe-14Cr-1W-0.22Ti, appelée **A-14Cr1W-Ti-NR**, a été atomisée par Nanoval puis tamisée à 50 µm. Elle est utilisée comme matériau de base pour élaborer des poudres ODS co-broyées ou composites décrites dans les sous-sections suivantes.

Les distributions de taille de chaque poudre ont été mesurées avec un granulomètre laser Partica LA-950 de Horiba®. Le Tableau II-2 donne les valeurs du premier décile, de la médiane, et du dernier décile. La Figure II-1 présente des images au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de la poudre **A-14Cr1W-Ti-NR** avant consolidation, à faible et fort grossissement. Les autres poudres de référence sont considérées comme ayant une morphologie très proche.

Poudre	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
A-14Cr1W-NR	8	22	60
A-14Cr2W-NR	12	36	85
A-14Cr1W-Ti-NR	10	20	43

Tableau II-2 : Granulométrie des poudres atomisées de référence.

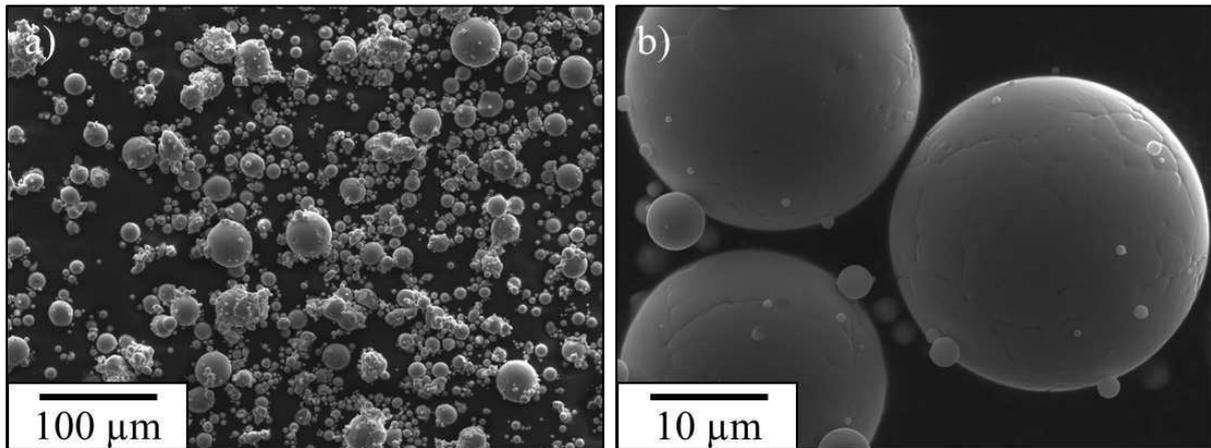


Figure II-1 : Images MEB de la poudre de base **A-14Cr1W-Ti-NR** à (a) faible et (b) fort grandissement.

II.1.1.2 Poudre composite (C)

La poudre ODS composite a été obtenue par un simple mélange de la poudre **A-14Cr1W-Ti-NR** et de 0.5 % de nano-poudre Y_2O_3 (< 50 nm, fournie par Sigma Aldricht), dans un agitateur tridimensionnel (TURBULA®) pendant 7 heures. Elle est appelée **C-14Cr1W-Ti-R0.5** (C pour Composite et R0.5 pour renforcée avec 0,5 % d'ajouts). Le mélange est effectué au laboratoire LTMEEx du CEA (Laboratoire de Technologie des Matériaux Extrêmes). Des billes d'acier AISI 52100 d'un diamètre de 5 mm ont été ajoutées dans le flacon avec un ratio poudre sur billes 1:1. Ces billes d'acier servent à désagglomérer les nanoparticules d' Y_2O_3 pendant le mélange. Le taux de remplissage du flacon avec les billes est d'environ 40 %. La poudre finale est récupérée avec un tamis. Ce procédé est schématisé en Figure II-2.

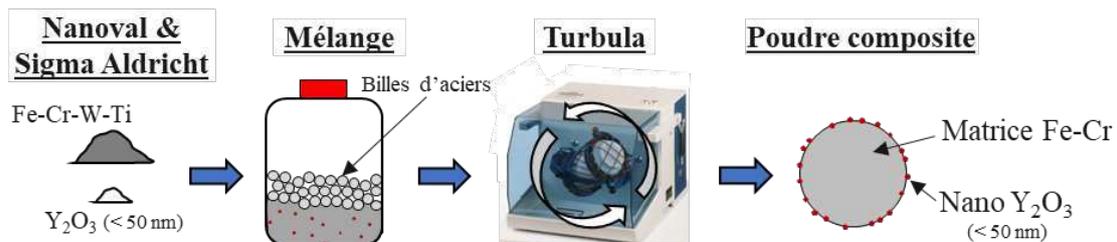


Figure II-2 : Schéma du procédé d'obtention d'une poudre ODS composite.

La morphologie de la poudre composite **C-14Cr1W-Ti-R0.5** est montrée sur la Figure II-3. Les particules ne sont pas déformées après le mélange en TURBULA® et gardent une forme sphérique. La granulométrie est donc aussi considérée comme identique à la poudre **A-14Cr1W-Ti-NR** donnée dans le Tableau II-2. La mise au point de la technique de « mélange » a permis d'obtenir les poudres souhaitées. Sur la Figure II-3, on observe que la surface des particules de poudre est décorée de particules très fines d'yttria qui y sont attachées électrostatiquement et de manière homogène.

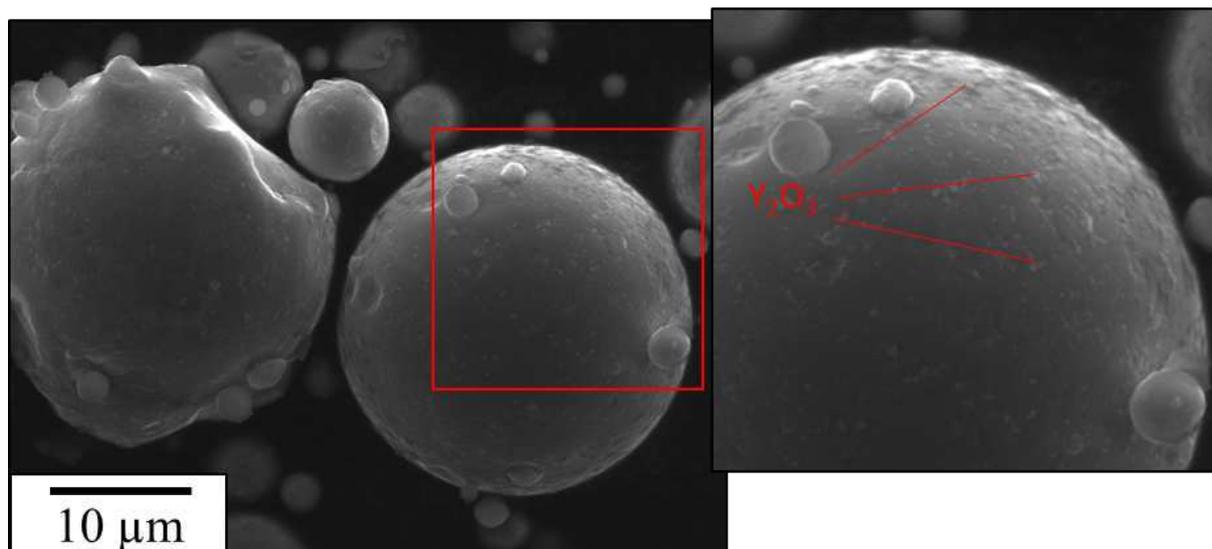


Figure II-3 : Image MEB de la poudre ODS composite **C-14Cr1W-Ti-R0.5**.

L'analyse chimique de cette poudre présentée dans le Tableau II-1 montre que l'yttrium et l'oxygène ont été ajoutés avec succès après le mélange, et avec une teneur proche de celle souhaitée.

Le mélange en TURBULA® est donc une méthode simple et flexible qui permet d'introduire les nano-renforts Y_2O_3 de manière fine et homogène dans la poudre, tout en conservant sa taille et sa sphéricité. Cette méthode est particulièrement appropriée pour obtenir une poudre ODS plus adaptée en SLM. Elle sera utilisée pour ce procédé comme une alternative aux poudres co-broyées, plus onéreuses, moins flexibles et moins adaptées au SLM.

II.1.1.3 Poudres co-broyées (B)

Deux poudres ODS obtenues par mécano-synthèse sont utilisées :

- Une poudre Fe-14Cr-1W-0.22Ti + 0.2 % Y_2O_3 , appelée **B-14Cr1W-Ti-R0.2** (B pour Broyage et R0.2 pour Renforcée avec 0,2 % d'ajouts), a été co-broyée puis tamisée à 100 µm par PLANSEE. Elle est utilisée comme le matériau ODS de référence et sera consolidée par plusieurs procédés. Pour le Cold spray, cette poudre a été tamisée à 50 µm et sera appelée **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50**.
- Une poudre Fe-14Cr-1W-0.3Mn-0.3Si-0.25Ti + 0.25 % Y_2O_3 , dont la poudre atomisée pré-alliée a été fournie par Aubert & Duval et le co-broyage effectué par ZOZ GmbH. Cette poudre a été broyée à des durées variables de 2h, 4h, 8h, et 12h pour étudier l'influence du temps de broyage sur la constitution d'un acier ODS conventionnel. Elle permettra ainsi une comparaison entre les mécanismes de précipitation des nano-oxydes en métallurgie ODS conventionnelle et par fabrication additive. Elles seront appelées **B-Zoz2 ou 4/8/12** en référence à la durée de broyage.

Les distributions de taille des poudres inférieures à 100 μm et inférieures à 50 μm ont été mesurées par un granulomètre laser Partica LA-950 de Horiba® et sont présentées dans le Tableau II-3. La Figure II-4 présente des images au microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre **B-14Cr1W-Ti-R0.2** avant consolidation.

Poudre	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
B-14Cr1W-Ti-R0.2	62	86	127
B-14Cr1W-Ti-R0.2_50	30	48	73

Tableau II-3 : Granulométrie de la poudre co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.2**.

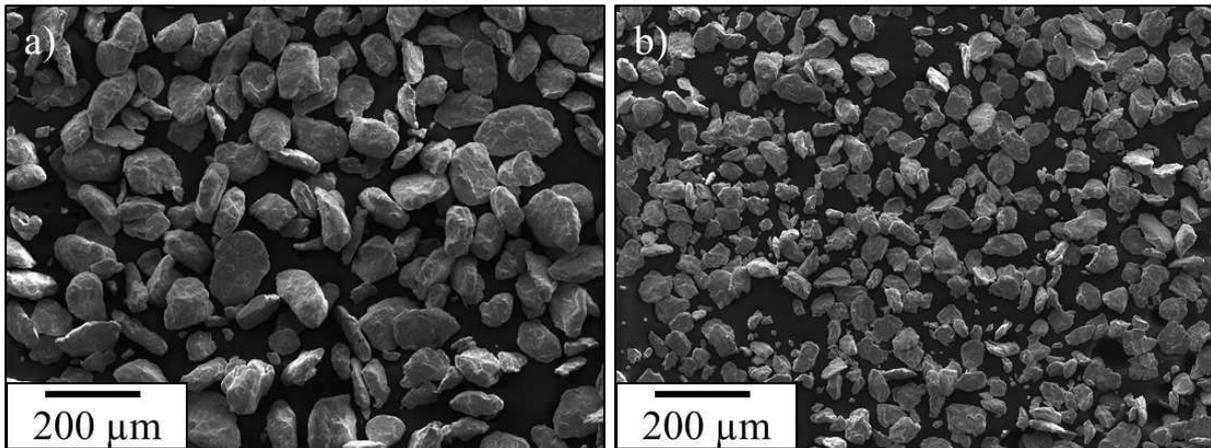


Figure II-4 : Images MEB de la poudre co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.2** (a) avant et (b) après tamisage à 50 μm .

Les poudres co-broyées permettront d'obtenir des matériaux ODS de référence pour chaque procédé. Cela permettra ainsi de déterminer si les autres types de poudre sont plus intéressants, ou non, pour obtenir des aciers ODS avec un procédé donné.

II.1.1.4 Poudres STARS (S)

Deux poudres ODS STARS (Surface Treatment of gas Atomized powder followed by Reactive Synthesis) ont été fournies par CEIT :

- Une poudre pré-alliée Fe-14Cr-2W-0.3Y-0.3Ti atomisée puis tamisée < 45 μm . Elle est ensuite oxydée à une teneur de 1000 ppm d'oxygène. Elle est appelée **S-14Cr2W-YTi-0.1O** (S pour STARS et 0.1O pour 1000 ppm d'oxygène ajouté).
- Une poudre Fe-14Cr-2W-0.3Y-0.3Ti atomisée puis tamisée < 45 μm . Elle est ensuite oxydée à une teneur de 2000 ppm. Elle est appelée **S-14Cr2W-YTi-0.2O**.

L'enrichissement en oxygène des poudres atomisée pré-alliée est effectuée dans un four sous atmosphère contrôlée en oxygène. La Figure II-5 illustre le procédé STARS.

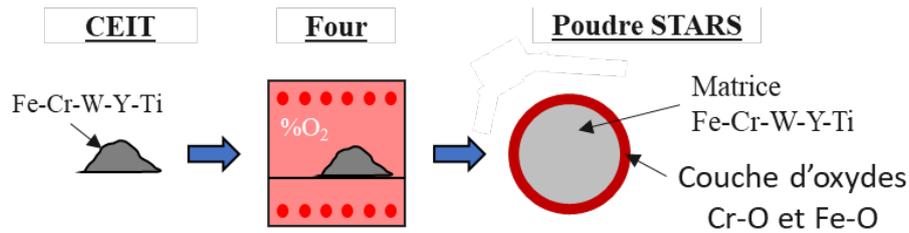


Figure II-5 : Schéma du procédé d'obtention de la poudre ODS STARS.

Ces poudres ont été caractérisées par les équipes de CEIT à travers plusieurs publications menées dans le cadre du projet EUROfusion [1]–[3]. Durant l'atomisation, l'yttrium a tendance à ségréger aux joints de grains des poudres et en surface. Cependant, cet effet est diminué pour les particules de poudre fines ($< 45 \mu\text{m}$ voire $< 20 \mu\text{m}$) avec une plus forte vitesse de refroidissement, et une partie de l'yttrium est maintenue en solution solide dans les particules de poudre de cette taille.

De la même manière que la poudre composite, la poudre STARS permet d'introduire les éléments Y, Ti et O de manière fine et homogène dans la poudre, tout en conservant sa taille et sa sphéricité. Cette méthode est donc appropriée pour obtenir une poudre ODS adaptée aux procédés SLM ou cold spray. Elle sera utilisée pour ce dernier procédé comme une alternative aux poudres co-broyées.

II.1.2 Consolidation des poudres

Trois familles de procédés ont été utilisées pour consolider les poudres de l'étude présentées dans la section II.1.1 précédente :

- Les procédés conventionnels de métallurgie des poudres, la Compression Isostatique à Chaud (CIC) et le Sprak Plasma Sintering (SPS), qui serviront pour l'élaboration de matériaux ODS de références à partir de poudres co-broyées.
- Les procédés de Fabrication Additive Laser (LAM), le Selective Laser Melting (SLM) et le Direct Metal Deposition (DMD), qui serviront pour l'élaboration de matériaux ODS à partir de poudres co-broyée ou composite.
- Le procédé Cold Spray (CS), qui servira pour l'élaboration de matériaux ODS à partir de poudres co-broyées ou STARS.

Le Tableau II-4 résume les moyens de consolidation utilisés pour chaque poudre.

Poudre	Code CEA	Obtention	Ajout Y ₂ O ₃	Consolidation			
				CIC SPS	SLM	DMD	CS
A-14Cr1W-NR	H33	Atom.	-		✓		
A-14Cr2W-NR	H38	Atom.	-				✓
A-14Cr1W-Ti-NR	H28	Atom.	-		✓		
C-14Cr1W-Ti-R0.5	H28-C	Composite	0.5		✓		
B-14Cr1W-Ti-R0.2	N37	Broyage	0.2	✓ CIC	✓	✓*	✓
B-Zoz12/8/4/2	ZOZ	Broyage	0.25	✓* SPS			
S-14Cr2W-YTi-0.1O	H39	STARS	-				✓*
S-14Cr2W-YTi-0.2O	H40	STARS	-				✓*

Tableau II-4 : Tableau récapitulatif de moyens de consolidation utilisés pour chaque poudre.

Dans le Tableau II-4, la mention « * » signifie pour les matériaux correspondants que seule la caractérisation de la nano-précipitation sera décrite dans ce manuscrit (Chapitre IV). Quelques caractérisations microstructurales et mécaniques supplémentaires sur ces matériaux pourront être trouvées dans les Annexes 1 et 3. Pour tous les autres matériaux, une caractérisation complète de la microstructure, de la nano-précipitation et des propriétés mécaniques de traction sera fournie. Ils seront étudiés dans les différents chapitres de ce manuscrit.

Les sous sections suivantes détaillent les paramètres de fabrication utilisés avec chaque moyen de consolidation.

II.1.2.1 Compaction Isostatique à Chaud (CIC)

La consolidation de CIC a été réalisée chez Aubert & Duval. La poudre ODS co-broyée par PLANSEE **B-14Cr1W-Ti-R0.2** a préalablement été introduite à l'air dans une gaine en acier austénitique, puis mise sous vide avant scellement. Le lopin a été consolidé à 1160 °C – 1020 bars, pendant 3 heures. La gaine a été retirée après usinage et la dimension du lopin ODS sans la gaine, dans laquelle les divers échantillons sont prélevés, est de 79.38 mm en hauteur et 34.52 mm de diamètre.

Ce matériau ODS de référence **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**, servira de base de comparaison par rapport aux matériaux ODS obtenus par LAM ou Cold spray.

Matériaux	Température (°C)	Pression (MPa)	Temps (heures)
B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC	1160	102	3

Tableau II-5 : Paramètres de consolidation CIC de la poudre **B-14Cr1W-Ti-R0.2**.

II.1.2.2 Spark Plasma Sintering (SPS)

Les consolidations par SPS ont été réalisées à l'INSA Lyon. Des quantités de 10 grammes de poudres ODS co-broyées par Zoz pendant 12h, 8h, 4h et 2h (respectivement **B-Zoz12**, **B-Zoz8**, **B-Zoz4**, et **B-Zoz2**) ont été introduites dans une matrice SPS de diamètre 20 mm. Les paramètres machine ont été choisis de manière à atteindre un pallier de 1100 °C pendant 10 min, avec une force exercée par les pistons de 22 kN (soit une pression de ~ 70 MPa). Ces paramètres ont été repris de la thèse de Xavier Boulnat [4].

Ces échantillons **B-Zoz12/8/4/2-SPS** élaborés sous forme de pastilles ont une hauteur allant de 3.6 à 4 mm et un diamètre de 20 mm. Ils seront étudiés uniquement pour analyser l'influence de la durée de broyage sur la nano-précipitation dans les aciers ODS conventionnels.

Matériaux	Température (°C)	Pression (MPa)	Temps de maintien (min)
B-Zoz12/8/4/2-SPS	1100	70	10

Tableau II-6 : Paramètres de consolidation SPS des poudres **B-Zoz12/8/4/2**.

II.1.2.3 Selective Laser Melting (SLM)

La consolidation des poudres par SLM est réalisée sur la plateforme SAMANTHA au CEA Saclay, avec une machine TruPrint série 1000 (TRUMPF GmbH), équipée d'une fibre laser Yb ($\lambda=1.064 \mu\text{m}$) 200W et d'une taille de faisceau de 55 μm . L'atmosphère inerte de la chambre est assurée par un flux constant de gaz d'argon pour atteindre des concentrations en oxygène inférieures à 1000 ppm pendant la consolidation. Les couches individuelles de ces échantillons sont balayées par le laser en choisissant une stratégie en lignes parallèles bidirectionnelles, séparées d'un écart vecteur e_v . Ce schéma de balayage, appelé zig-zag (Figure I-14a), est tourné de 90° entre deux couches successives. Les gammes de paramètres utilisées pour les différentes poudres sont présentées dans le Tableau II-7.

Pour les poudres atomisées et composites ODS (**A-14Cr1W-NR**, **A-14Cr1W-Ti-NR**, **C-14Cr1W-Ti-R0.5**), les paramètres optimisés utilisés pour construire les échantillons dont la microstructure et les propriétés mécaniques sont caractérisées sont : une puissance laser de 175 W, une vitesse de balayage laser de 800 mm/s, un écart vecteur HD de 80 μm , et une épaisseur de couche de 30 μm .

Pour la poudre ODS co-broyée (**B-14Cr1W-Ti-R0.2**), les paramètres optimisés utilisés sont : une puissance laser de 175 W, une vitesse de balayage laser de 300 mm/s, un écart vecteur HD de 90 μm , et une épaisseur de couche de 20 μm .

Les échantillons consolidés sont des cubes de 10 mm de côté ou plus généralement des pavés de dimensions 8 mm x 12 mm x 14.5 mm sur un substrat en 316L.

Matériaux	P _{laser} (W)	V (mm/s)	e _v (μm)	ΔZ (μm)	VED (J/mm ³)
A-14Cr1W-NR-SLM	100 - 175	200 - 1200	65 - 120	30	88 - 303
A-14Cr1W-Ti-NR-SLM	100 - 175	200 - 1200	65 - 120	30	88 - 303
C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM	100 - 175	200 - 1200	65 - 120	30	88 - 303
B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM	100 - 175	200 - 300	90	20 - 50	212 - 530

Tableau II-7 : Paramètres de consolidation SLM des poudres non renforcées **A-14Cr1W-NR-SLM** et **A-14Cr1W-Ti-NR-SLM**, et des poudres ODS **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2**

II.1.2.4 Direct Metal Deposition (DMD)

La poudre ODS co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.2** a aussi été consolidée par DMD au laboratoire PIMM des Arts et Métiers Paris, avec une machine Optomec LENS 850R équipée d'un faisceau laser de diamètre 1.4 mm. L'atmosphère inerte au niveau du bain de fusion est assurée par le gaz vecteur d'argon. Les paramètres utilisés pour les consolidations de la poudre co-broyée par DMD sont présentés dans le Tableau II-8. Une puissance laser de 300 W est étudiée en faisant varier la vitesse de balayage de la buse de 300 à 1000 mm/min. Quelques essais mono-cordons ont permis d'adapter le débit de poudre et le décalage en Z (ΔZ) de la buse aux paramètres laser.

Les échantillons consolidés sont de simples murs d'environ 3 cm de haut et d'une seule passe laser de largeur (~ 1 à 1,3 mm), sur un substrat en 316L.

Matériaux	P _{laser} (W)	V (mm/s)	D _{poudre} (g/min)	ΔZ (mm)	VED (J/mm ³)
B-14Cr1W-Ti-R0.2-DMD	300	5	6.2	0.6	50 - 83
	300	16.7	12.9	0.3	50 - 83

Tableau II-8 : Paramètres de projection DMD de la poudre **B-14Cr1W-Ti-R0.2**.

II.1.2.5 Cold spray (CS)

Les projections Cold spray ont été réalisées au centre EDF – Les Renardières et au laboratoire LPTH (Laboratoire de Projection THermique) du centre CEA Le Ripault.

La poudre ODS co-broyée et tamisée **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50** a été projetée au centre EDF – Les Renardières à partir d'un système cold spray Impact 5/11 équipé d'un robot 6 axes. Seulement 2 kg de poudre tamisée < 50 μm ont pu être extraits des 20 kg initiaux de poudre **B-14Cr1W-Ti-R0.2**. Des projections ont été réalisées à l'azote (N₂) et à l'hélium (He) sur des substrats en acier austénitique 304L de dimension 100 mm × 100 mm × 3 mm. Les paramètres de projection sont présentés dans le Tableau II-9.

Les dépôts **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-N** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** ont des épaisseurs variables de 500 μm à 2 mm.

Matériaux	Gaz	T _{gaz} (°C)	P _{gaz} (bars)	V _{traverse} (mm/s)	d _{tuyère-substrat} (mm)
B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-N	N ₂	900	45	100	30
B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He	He	800	42	100	30

Tableau II-9 : Paramètres de projection Cold spray de la poudre **B-14Cr1W-Ti-R0.2** sur l'installation d'EDF – Les Renardières.

La poudre non renforcée **A-14Cr2W-NR** et les poudres ODS STARS **S-14Cr2W-YTi-0.1O** et **S-14Cr2W-YTi-0.2O** ont été projetées au laboratoire LPTH du centre CEA du Ripault à partir du même système cold spray Impact 5/11 équipé d'un robot 6 axes. Les projections ont été réalisées uniquement à l'azote (N₂) sur des substrats en acier austénitique 304L de dimension 50 mm × 50 mm × 2 mm. Les paramètres de projections sont présentés dans le Tableau II-10.

Les dépôts **A-14Cr2W-NR-CS-N**, **S-14Cr2W-YTi-0.1O-CS-N**, et **S-14Cr2W-YTi-0.2O-CS-N** ont des épaisseurs variables de ~ 1,5 mm à 2 mm.

Matériaux	Gaz	T _{gaz} (°C)	P _{gaz} (bars)	V _{traverse} (mm/s)	d _{tuyère-substrat} (mm)
A-14Cr2W-NR-CS-N	N ₂	800	40	200	60
	N ₂	800	50	200	60
	N ₂	1000	50	200	60
S-14Cr2W-YTi-0.1O-CS-N	N ₂	800	50	200	60
S-14Cr2W-YTi-0.2O-CS-N	N ₂	800	50	200	60

Tableau II-10 : Paramètres de projection Cold spray des poudres **A-14Cr2W-NR**, **S-14Cr2W-YTi-0.1O** et **S-14Cr2W-YTi-0.2O** sur l'installation du LPTH au CEA Le Ripault.

II.2 Techniques de caractérisation expérimentales

Cette partie décrit succinctement les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux consolidés introduits dans la section précédente II.1.2, les paramètres d'analyse, et les méthodes de préparation des échantillons.

II.2.1 Découpe des échantillons et observations métallographiques de bases

Les matériaux ODS obtenus par CIC ou SPS présentent des microstructures isotropes. La direction de prélèvement des échantillons dans ces matériaux n'a donc pas d'importance particulière et ne sera pas détaillée.

Les matériaux obtenus par LAM ou cold spray étant fabriqués couche par couche selon une direction particulière, on peut définir des directions et des plans qui permettront d'expliciter les sens de prélèvement et d'observation des échantillons. Ces directions et ces plans (ou coupes) sont détaillés dans le schéma de la Figure II-6.

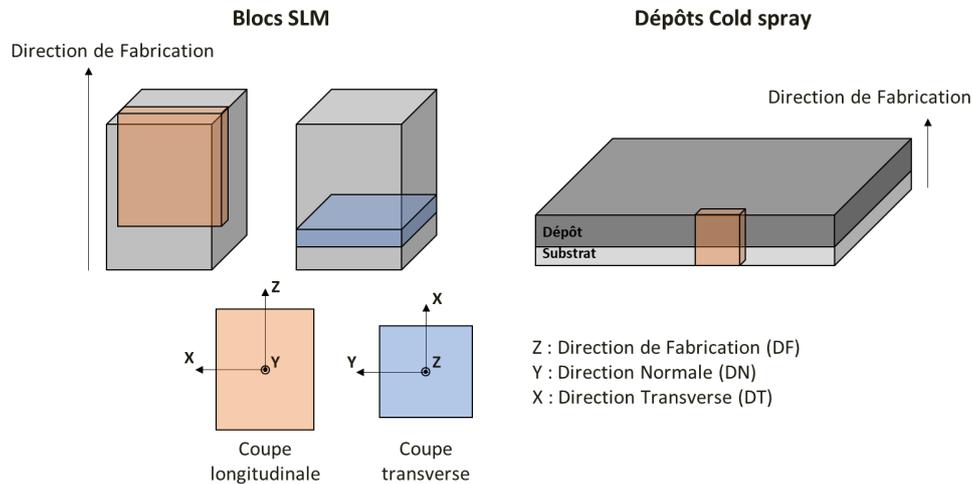


Figure II-6 : Illustration des coupes et des directions macroscopiques des échantillons

Dans le cadre de cette thèse, les échantillons ont été observés aux microscopes optiques et électroniques. Les matériaux obtenus par LAM ou cold spray sont par défaut observés sur des coupes longitudinales. Dans certains cas, les échantillons seront observés sur des coupes transverses, dans ce cas le sens de prélèvement sera précisé.

Les images de microscopie optique ont été réalisées sur un appareil Reichert-Jung MeF3A. Les échantillons ont été polis mécaniquement avec des papiers de particules abrasives SiC (P500 à P2000), puis avec des draps à pâte diamantée de 6 μm à 1 μm . Toutes les attaques chimiques réalisées dans cette thèse ont été effectuées au réactif Villela pour révéler les joints de grains, et les traces de bains de fusion laissées par le passage du laser dans le cas des matériaux consolidés par LAM (voir partie I.3.1.3 et I.3.1.4).

Les images au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur trois appareils. Un microscope Zeiss EVO 25 équipé d'une pointe LaB6 est utilisé pour les observations de faciès de rupture d'éprouvettes de traction. Les microscopes équipés d'un canon à émission de champ (pointe FEG) utilisés pour analyser les microstructures sont des modèles JEOL JSM-7001F et Zeiss Sigma HD. Ils sont tous les deux équipés d'un détecteur EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) Bruker XFlash pour les analyses chimiques. Les observations sont toujours réalisées à une tension de 15 kV, en électrons secondaires (SE) ou en électrons rétrodiffusés (BSE), ce qui sera spécifié. Les échantillons ont été polis mécaniquement avec des papiers SiC (P500 à P2000), puis avec des draps à pâte diamantée de 6 μm à 1 μm . Une étape finale de polissage chimique avec une solution de particules de silice en suspension colloïdale (OP-S) est toujours effectuée pour révéler la microstructure.

II.2.2 Mesure de densité par la méthode d'Archimède

La masse volumique des échantillons SLM est mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède. Cette méthode a l'avantage de mesurer le taux de porosités dans tout l'échantillon plutôt que sur une petite zone pas toujours représentative comme cela peut être le cas par analyse d'images. Elle permet de prendre en compte le volume de pores ouverts et fermés dans le calcul de la masse volumique à partir de trois mesures de masses :

$$Masse\ volumique = \frac{m_{s\grave{e}che} \cdot \rho_{eau}}{m_{humide} - m_{immerg\acute{e}e}} \quad (II.1)$$

Avec,

$m_{s\grave{e}che}$ la masse sèche de l'échantillon mesurée sous air (en g),

$m_{immerg\acute{e}e}$ la masse immergée de l'échantillon mesurée sous eau après dégazage sous vide et infiltration de l'eau dans les pores ouverts (en g),

m_{humide} la masse humide de l'échantillon mesurée sous air après immersion dans l'eau et un léger séchage (en g),

ρ_{eau} la masse volumique de l'eau calibrée en fonction de la température (0,998406 g/cm³ à 19°C).

Les mesures de $m_{immerg\acute{e}e}$ et surtout m_{humide} sont dépendantes de l'expérimentateur, et il est préférable que les densités d'échantillons à comparer soient mesurées au cours de la même expérience. Les valeurs de densités (en %) peuvent être obtenues par rapport à la mesure de la masse volumique d'un échantillon de référence considéré comme totalement dense. Dans cette thèse, cet échantillon de référence est l'échantillon **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** obtenu par CIC à partir de la poudre ODS co-broyée et dont la masse volumique mesurée est 7.723 g/cm³.

II.2.3 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

II.2.3.1 Préparation des échantillons

Pour l'EBSD, les échantillons sont polis mécaniquement avec des papiers SiC P500 à P2000, puis avec des draps à pâte diamantée de 6 µm à 1 µm. Ils sont ensuite polis chimiquement avec une solution de particules de silice en suspension colloïdale (OP-S). Enfin, l'étape de finition permet de retirer les irrégularités et la déformation de surface. Elle consiste soit en un polissage vibrant pendant 7h dans une solution d'OP-S, soit en un polissage électrolytique de 30 à 45 secondes avec une solution contenant 70 % d'éthanol et 10% d'acide perchlorique (solution « 721 »).

II.2.3.2 Acquisition

Les analyses de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) permettent de cartographier les phases, la texture morphologique et la texture cristallographique (orientation) des grains dans l'échantillon. Un article qui présente le principe de la technique et qui inclut d'autres documents de synthèse issus de la littérature est disponible en référence [5].

L'EBSD repose sur la formation de figures de Kikuchi par les électrons rétrodiffusés en conditions de Bragg avec les plans cristallographiques $\{hkl\}$ d'un grain. Dans ces conditions, les électrons diffractent dans un grand domaine angulaire et forment ainsi 2 cônes fortement ouverts. L'écran phosphorescent du détecteur EBSD intercepte ces cônes en deux arcs de cercles, qui peuvent ainsi être assimilés à des lignes droites sur l'écran et que l'on appelle ligne de Kikuchi. La diffraction avec les différentes familles de plans cristallins résulte en une superposition des paires de lignes de Kikuchi sur l'écran et forme ce que l'on appelle figure ou diagramme de Kikuchi. Le balayage du faisceau d'électrons permet ainsi d'acquérir les figures de Kikuchi sur grand nombre de points. Chaque figure de Kikuchi est caractéristique de la phase diffractante et de son orientation cristallographique. L'indexation automatique de ces clichés permet alors de cartographier ces informations microstructurales plus ou moins finement en fonction de la taille de la zone analysée et du pas de déplacement du faisceau par rapport à l'échantillon choisi. Sur la cartographie, les directions cristallographiques de chaque point, parallèles à une direction macroscopique définie de l'échantillon, sont représentées par un code couleur. On peut donc visualiser la morphologie et l'orientation des grains dans le matériau.

Le système d'acquisition EBSD utilisé pour cette thèse est intégré au MEB-FEG Zeiss Sigma HD. Les données sont acquises sur le logiciel Esprit 2.1 de Bruker à partir d'un détecteur Bruker e-Flash HR. Pour ce système, les conditions d'acquisition optimales sont une tension d'accélération des électrons de 20 keV, une distance de travail de 15 mm, et une distance échantillon – caméra de 14 mm. En EBSD, l'échantillon à analyser est incliné de 70° par rapport à l'incidence normale du faisceau, ce qui permet d'obtenir une émission maximale d'électrons rétrodiffusés sur le détecteur.

Afin d'avoir une résolution, un temps d'acquisition et une statistique raisonnables, le grandissement et le pas d'analyse doivent être adaptés à la taille de la microstructure. En fonction des matériaux et des zones observés, différents pas et grandissements ont été choisis pour les analyses EBSD présentées dans ce manuscrit. Ces paramètres seront rappelés sur les figures correspondantes et sont les suivants :

- Grandissement $\times 200$ et pas de 470 nm / pixel
- Grandissement $\times 400$ et pas de 197 nm / pixel
- Grandissement $\times 500$ et pas de 197 nm / pixel
- Grandissement $\times 750$ et pas de 130 nm / pixel
- Grandissement $\times 1k$ et pas de 76 nm / pixel
- Grandissement $\times 2k$ et pas de 45 nm / pixel

II.2.3.3 Traitement des données

Les données EBSD acquises sont post-traités avec le logiciel OIM Analysis de la société TSL-EDAX. Une première étape de nettoyage des cartographies est réalisée grâce à une procédure de dilation de grain, qui permet de réorienter les points mal indexés en fonction de l'orientation de leurs voisins correctement indexés.

Sur OIM, la notion de grain suit une définition particulière. Deux points voisins appartiennent au même grain si leur désorientation est inférieure à une valeur fixée par l'utilisateur que l'on appelle tolérance d'angle de grain (GTA). Les analyses présentées dans ce manuscrit sont réalisées avec une tolérance d'angle de grain de 5°. Par ailleurs, le nombre minimum de points pour considérer l'existence d'un grain est égal à 5. En métallographie, on considère traditionnellement que deux grains sont distincts si la désorientation qui les sépare est supérieure à 15°. Ainsi, lorsque la désorientation entre deux grains est supérieure à 15°, l'interface correspondante est considérée comme un joint fortement désorienté (HAGB). Si la désorientation est inférieure à 15°, l'interface correspondante est considérée comme un joint faiblement désorienté ou sous-joint (LAGB).

Par la suite, les tailles de grains données correspondent à un diamètre équivalent et sont déterminées en considérant un grain sphérique de surface équivalente à celle du grain observé expérimentalement. L'erreur standard S_E sur la taille moyenne est donnée par :

$$S_E = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (\text{II.2})$$

Avec,

σ l'écart type de la distribution en taille des grains, et N le nombre de grains mesurés. Les valeurs d'incertitudes seront données par un intervalle de confiance à 95 % correspondant à $\pm 2S_E$ autour de la valeur moyenne. Ce type d'incertitude sera aussi utilisé pour les mesures de taille des baines de fusion pour les matériaux obtenus par SLM, pour les tailles de nano-précipités ou pour les mesures de dureté.

II.2.4 Microscope électronique en transmission (MET)

II.2.4.1 Préparation des lames minces

La préparation de lames minces pour le microscope électronique en transmission (MET) est réalisée en amincissant des lames de matériaux jusqu'à environ 100 μm par polissage mécanique avec des disques SiC. Des disques de 3 mm de diamètre sont ensuite poinçonnés dans les lames, puis sont finalement amincis par électro-polissage en utilisant un Tenupol 5 twin-jet electropolisher. La tension d'électro-polissage est de 30 V, l'électrolyte est une solution de 10 %vol d'acide perchlorique dans de l'éthanol, et la température est maintenue à 10°C.

II.2.4.2 Modes d'observation

La microscopie électronique en transmission permet d'observer un matériau jusqu'à l'échelle atomique en récupérant le faisceau d'électrons transmis, issu de l'interaction avec l'échantillon. Ses principes physiques et ses différents modes de fonctionnement sont présentés dans la série d'articles [6]–[8], ou plus précisément décrit dans le livre de Williams et Carter [9].

En imagerie conventionnelle, le faisceau d'électrons diffractés par l'échantillon forme un diagramme de diffraction dans le plan focal de la lentille objectif. Le diaphragme de la lentille objectif, inséré dans ce même plan, permet de sélectionner un faisceau du diagramme de diffraction. Si la tache de diffraction sélectionnée est le faisceau transmis (tache centrale), l'observation est dite en « champ clair ». Si une autre tâche de diffraction est sélectionnée, l'observation est dite en « champ sombre ». Le choix d'une tache ou d'une autre se fait en fonction des objets que l'on souhaite observer dans l'échantillon. Toutes les observations en imagerie conventionnelle présentées dans cette thèse ont été effectuées en champ clair.

La diffusion inélastique des électrons et des rayons X peut aussi être exploitée dans un MET. La spectrométrie de perte d'énergie (EELS, pour Electron Energy Loss Spectroscopy) et l'imagerie filtrée (EFTEM) permettent d'exploiter la perte d'énergie d'une partie des électrons ayant interagit avec l'échantillon par diffusion inélastique. Ces pertes d'énergie sont caractéristiques d'un élément chimique. On obtient alors un spectre en EELS, ou une image résultant de la corrélation entre position et perte d'énergie en EFTEM. Des informations chimiques peuvent aussi être obtenues en analysant par EDS les rayons X émis par l'échantillon ayant interagit avec le faisceau d'électrons.

Le microscope peut aussi être utilisé en mode balayage STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) pour de l'imagerie ou pour acquérir des cartographies EDS, de manière analogue à un MEB.

Le mode d'analyse en haute résolution (HRTEM) permet de déterminer les structures cristallographiques et paramètres de mailles des phases observées. Sous certaines conditions d'orientations, une image haute résolution (HR) peut être obtenue à très fort grossissement ($> \times 200k$). Elle est alors constituée d'alignements de points noirs et blancs dont l'espacement correspond aux distances interréticulaires réelles du cristal.

Dans le cadre de cette thèse, les observations MET ont été réalisées sur un microscope JEOL-neoARM à correction Cs (sonde et image) fonctionnant à 200 keV, équipé de détecteurs annulaires champ sombre et champ clair pour l'acquisition en mode balayage. Deux détecteurs Centurio EDS sont également intégrés au microscope.

II.2.5 Analyse d'images par la méthode « Weka »

Certaines images acquises au MEB et au MET ont été analysées pour caractériser la distribution des nanoparticules dans les matériaux. La méthode d'analyse d'images utilisée dans cette thèse, que l'on appellera méthode « Weka », fait intervenir un algorithme en apprentissage

supervisé (Machine Learning) permettant une reconnaissance semi-automatisée d'objets dans une image. Cette méthode est inspirée de la thèse d'Adrien Vaugoude, qui utilise cette approche pour la caractérisation du gonflement sous irradiation au MEB [10].

Le plugin « Trainable Weka Segmentation » (open source) est disponible sur le logiciel gratuit imageJ (Fiji). Il est simple d'utilisation et ne nécessite pas de machine de calcul puissante pour fournir des résultats de qualité. Une documentation plus détaillée sur les algorithmes Weka⁵ et sur leur utilisation dans le plugin d'imageJ⁶ sont disponibles sur internet.

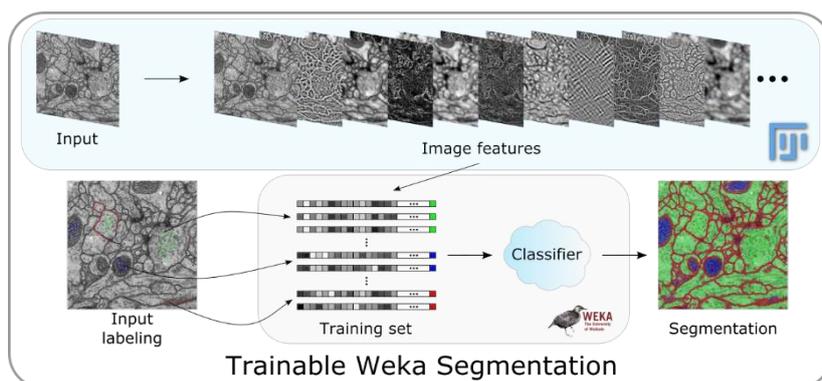


Figure II-7 : Illustration du principe de fonctionnement du plugin « Trainable Weka Segmentation ». Issue de <https://imagej.net/plugins/tws/>.

Sur l'interface du plugin, l'utilisateur commence par prédéfinir les classes d'objets à identifier sur les images d'intérêts. Il entraîne ensuite l'algorithme à partir d'exemples directement sélectionnés à la souris sur une image type. Ce dernier va proposer une classification de l'ensemble des pixels de l'image en fonction des classes d'objets auxquels ils appartiennent (principe de la segmentation). L'utilisateur peut enfin proposer de nouveaux exemples pour corriger les erreurs de l'algorithme et améliorer la qualité de la segmentation. Les paramètres de tri peuvent être enregistrés pour pouvoir réutiliser l'algorithme sans refaire l'étape d'apprentissage. Il faut généralement entre 3 et 10 exemples par classe pour obtenir une bonne première segmentation. A partir de 2 à 3 corrections, l'algorithme devient plutôt fiable. La performance de cette méthode dépend toutefois de la qualité des images acquises et des variations de contraste de celles-ci. Elle est ainsi plus facilement applicable et reproductible sur des images MEB que sur des images MET.

L'approche mise en place dans ces travaux repose sur différentes étapes :

- 1) Acquisition d'images en haute définition permettant d'atteindre des résolutions d'image élevées au MEB (jusqu'à $\sim 5,5$ nm / pixel), sur une surface relativement large ($17,8 \mu\text{m} \times 23,3 \mu\text{m}$) pour une analyse statistique des nanoparticules.

⁵ <https://www.cs.waikato.ac.nz/ml/weka/index.html>

⁶ <https://imagej.net/plugins/tws/>

- 2) Découpe de ces images haute définition en n images élémentaires plus petites à l'aide d'une bibliothèque python « image-slicer »⁷ (image d'origine trop lourde pour être traitée directement par imageJ).
- 3) Entraînement de l'algorithme Weka à partir de quelques images élémentaires.
- 4) Application de l'algorithme à toutes les images élémentaires et analyse statistique des objets identifiés à partir d'imageJ (fonctions « treshold » + « analyze particles »). La bibliothèque python image-slicer permet de ré-assembler les images élémentaires segmentées si besoin.

La méthode « Weka » permet ainsi de classer différents objets d'une image selon des critères de contraste et de forme, de manière simple et efficace. Elle peut être appliquée pour de nombreuses problématiques différentes. Dans le cas des matériaux de cette thèse, les objets d'intérêts à classer sont la matrice et les précipités, ce qui correspond à un cas relativement simple.

II.2.6 Diffusion aux petits angles

La diffusion aux petits angles, ou Small Angle Scattering (SAS), est une technique permettant d'obtenir des informations statistiques sur un système de particules dans une matrice (ou solvant), et dont la taille se situe entre environ 1 nm et 100 nm. En particulier, elle permet en général de déterminer la taille moyenne des particules, leur fraction volumique (ou densité), et même dans certains cas leur forme ou leur composition chimique. Le volume d'échantillon analysé est relativement élevé ($\sim 1 \text{ mm}^3$ en neutron et $\sim 50\,000 \mu\text{m}^3$ en rayons-X), ce qui permet d'obtenir une très bonne précision statistique. Cependant, la SAS ne permet pas de reconstituer une image de la microstructure analysée et ne fournit que des informations moyennées sur un ensemble d'objets. Elle est donc complémentaire avec des techniques comme la microscopie électronique en transmission. La longueur d'onde du faisceau incident de neutrons ou de rayons-X est faible ($\leq 1 \text{ nm}$) par rapport à la taille des particules diffusantes observées. Ces particules vont donc diffuser le faisceau incident à des angles d'autant plus petits que celles-ci seront grandes (généralement $< 2^\circ$, d'où le nom de la technique). La SAS est une technique principalement utilisée en biologie ou pharmacie, mais ses domaines d'applications sont larges et touchent aussi la métallurgie.

En particulier, la SAS est utilisée depuis une dizaine d'années pour caractériser la nano-précipitation dans les aciers ODS. Elle s'est avérée particulièrement efficace, en particulier pour des études comparatives de matériaux. La procédure pour acquérir et traiter des données SAS est complexe et nécessite souvent des hypothèses. Dans la suite, cette procédure adaptée aux aciers ODS, semblable pour les deux types de rayonnement, sera explicitée. Quelques rappels sur la théorie de la diffusion seront ensuite énoncés, ainsi que les spécificités propres aux neutrons et rayons-X. Cette partie s'inspire principalement du Chapitre II.3 du manuscrit de

⁷ <https://pypi.org/project/image-slicer/>

thèse de Gabriel Spartacus, qui a majoritairement utilisé la SAS pour caractériser des aciers ODS [11], ainsi que sur le livre de Glatter et Kratky [12]. Un article de M.-H. Mathon et al. décrit aussi la technique appliquée aux ODS dans le cas d'un faisceau incident de neutrons [13].

II.2.6.1 Préparation des échantillons et acquisition des données

Les expériences de diffusion aux petits angles sont réalisées sur une plateforme disposant d'une source de rayons-X ou de neutrons. L'échantillon observé est préparé à une certaine épaisseur afin d'assurer une bonne transmission du faisceau incident, et la figure de diffusion est récupérée sur un détecteur 2D. Si le matériau possède une texture cristallographique, il est nécessaire d'extraire les échantillons dans une coupe « isotrope » de la texture (coupe transverse) pour éviter qu'une anisotropie ne se transmette sur la figure de diffusion et rende inexploitable les informations qu'elle contient. La Figure II-8 présente une illustration simplifiée du montage expérimental.

Le vecteur de diffusion \vec{q} relie chaque point du détecteur en son centre (faisceau transmis), et est défini tel que :

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad | \quad (\text{en } \text{\AA}^{-1} \text{ ou } \text{nm}^{-1}) \quad (\text{II.3})$$

Avec,

λ la longueur d'onde du faisceau incident et 2θ l'angle de diffusion.

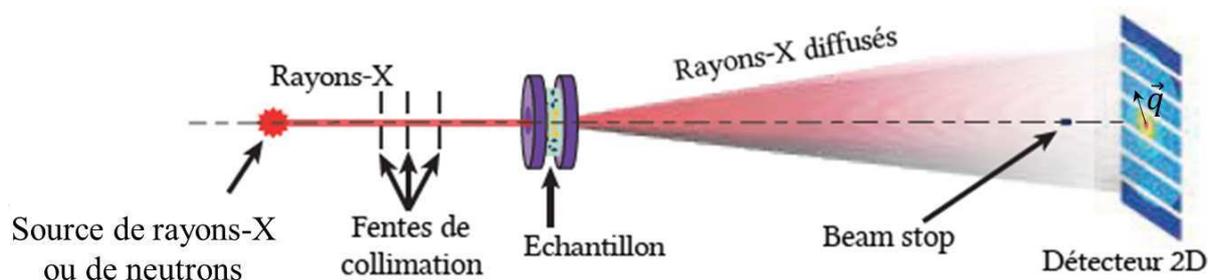


Figure II-8 : Illustration du montage expérimental de diffusion aux petits angles [11].

Les expériences de diffusion des rayons-X aux petits angles (DXPA, ou SAXS en anglais) ont été réalisées au LIONS (Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire) du CEA Saclay. Une source de rayons-X au molybdène est utilisée (17,48 keV) pour avoir une meilleure transmission, avec un diamètre de faisceau de 0,8 mm. La distance échantillon détecteur est de 70 cm, et le temps de comptage par échantillon est d'environ 4 heures. Les rayons-X pénétrant peu la matière, il est nécessaire d'amincir les échantillons par polissage mécanique à des épaisseurs comprises entre 60 μm et 80 μm .

Les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA, ou SANS en anglais) ont été réalisées dans le réacteur nucléaire Orphée du CEA Saclay (désormais arrêté), sur la ligne PAXY. Deux configurations longueur d'onde et distance échantillon – détecteur (D) ont été utilisées pour couvrir une gamme de q suffisamment large. La configuration $\lambda = 6$

λ et $D = 2$ m permet d'accéder à une plage de q allant de $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ à $0,17 \text{ \AA}^{-1}$, tandis que la configuration $\lambda = 8,5 \text{ \AA}$ et $D = 5$ m permet d'accéder à une plage de q allant de $0,005 \text{ \AA}^{-1}$ à $0,05 \text{ \AA}^{-1}$. Le temps de comptage des échantillons est compris entre 30 et 140 min. Les neutrons pénétrant facilement l'acier, l'épaisseur des échantillons est d'environ ~ 1 mm, avec un état de surface pré-poli et des faces parallèles. Des poudres peuvent être analysées dans des fioles en verre d'épaisseur connue.

II.2.6.2 Corrections et normalisations des données

Une fois les données 2D acquises (image sur le détecteur), celles-ci peuvent être extraites sous forme de courbes 1D plus facilement exploitables. Il suffit d'intégrer azimuthalement les figures de diffusion en prenant pour centre la position du faisceau incident, ce qui revient à effectuer une moyenne des intensités mesurées à q constant.

Pour rendre le signal acquis exploitable, il est ensuite nécessaire de le corriger de tous les signaux parasites. Les corrections liées au détecteur (pixels défectueux etc...) doivent être effectuées avant l'intégration. Ensuite, le bruit de fond (I_{BdF}) provenant de l'environnement et du dispositif expérimental (porte échantillon, enceinte du détecteur etc...) est mesuré à partir d'une acquisition de la figure de diffusion sans l'échantillon. Le bruit de fond est soustrait à l'intensité mesurée de l'échantillon ($I_{mesurée}$ en nombre total de coups reçus par le détecteur) en considérant qu'il est atténué par la transmission de celui-ci (Tr_{ech}). Enfin, l'intensité mesurée est normalisée par l'intensité du faisceau incident (I_0 , en nombre total de coups reçus par l'échantillon), par l'angle solide vu par le détecteur ($d\Omega$), par la transmission de l'échantillon (Tr_{ech}) et son épaisseur (ep_{ech}), ce qui donne accès à l'intensité réelle diffusée par l'échantillon telle que :

$$I_{ech} = \frac{I_{mesurée} - (I_{BdF} \times Tr_{ech})}{I_0 \times d\Omega \times Tr_{ech} \times ep_{ech}} \quad | \quad (en \text{ cm}^{-1}) \quad (II.4)$$

En SAXS, l'épaisseur de l'échantillon peut être précisément déterminée grâce à la valeur de la transmission de l'échantillon et à sa composition chimique. En SANS, l'épaisseur est directement mesurée avec un pied à coulisse.

Une dernière étape de normalisation par un échantillon standard au signal de diffusion bien connu (carbone vitreux pour la SAXS et plexiglas pour la SANS) est effectuée. Le ratio entre l'intensité de l'échantillon et celle du standard permet de déterminer un facteur de correction qui permet de ramener le signal de l'échantillon en intensité absolue. Cela permet notamment de s'affranchir de l'efficacité du détecteur qui peut se détériorer au cours du temps.

II.2.6.3 Traitements et ajustements des données

Pour extraire les informations qui nous intéressent sur les nanoparticules, la méthode communément utilisée consiste à comparer le signal de diffusion expérimental à un signal

modélisé à partir d'un système de particules semblables, moyennant quelques hypothèses. La théorie de la diffraction permet en effet de calculer le signal produit par une ou plusieurs particules. Le modèle utilisé pour calculer le signal dépend ainsi de plusieurs paramètres associés au système de particules considéré (taille moyenne, forme, dispersion, fraction volumique, chimie etc...). Ces paramètres peuvent être fixés ou ajustés pour que le signal calculé ressemble au mieux au signal expérimental.

Ainsi, l'intensité diffusée par un système de N particules peut s'écrire en fonction de q :

$$I_{ppts}(q) = I_0 S(q) \sum_{i=1}^N I_{ppt,i}(q) = I_0 S(q) \sum_{i=1}^N \Delta\rho_{SLD,i}^2 V_{ppt,i}^2 F_i(q) \quad | \quad (en \text{ cm}^2) \quad (\text{II.5})$$

Avec,

$S(q)$ le facteur de structure, $I_{ppt,i}(q)$ l'intensité diffusée par un précipité i , $\Delta\rho_{SLD,i}$ le contraste de densité de longueur de diffusion du précipité i par rapport à la matrice (en \AA^{-2}), $V_{ppt,i}$ son volume, et $F_i(q)$ son facteur de forme.

Dans le cas des systèmes dilués comme les aciers ODS (fraction volumique de précipités $f_v < 1\%$) on peut considérer que $S(q) \approx 1$. Le contraste $\Delta\rho_{SLD,i}$ dépend de la nature chimique du précipité mais aussi du faisceau incident (rayons-X ou neutrons), ce qui sera détaillé dans les sections II.2.5.4. Il est en général nécessaire de considérer que tous les précipités sont de même nature (dans notre cas $Y_2Ti_2O_7$) et ont donc le même contraste $\Delta\rho_{SLD}$. On supposera aussi que tous les précipités ont une forme sphérique de rayon r et de volume V_{sph} . Leur facteur de forme s'écrit donc de la manière suivante :

$$F_{sph}(q, r) = \frac{3}{(qr)^3} \times (\sin(qr) - qr \cos(qr)) \quad (\text{II.6})$$

On supposera enfin que la distribution en taille des particules suit une loi lognormale de rayon moyen R_{moy} , de dispersion $s = 0.1$ et dont la densité de probabilité s'écrit :

$$h(r) = \frac{1}{sr\sqrt{2\pi}} \times e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln\left(\frac{r}{R_{moy}}\right)}{s}\right)^2} \quad (\text{II.7})$$

Toutes ces hypothèses sont régulièrement utilisées pour l'analyse des aciers ODS par SAS et sont relativement cohérentes avec les observations MET. L'intensité diffusée par un système de N particules sphériques suivant une loi de distribution lognormale devient alors :

$$I_{ppts}(q) = I_0 N \Delta\rho_{SLD}^2 \int_{r=0}^{\infty} h(r) V_{sph}^2(r) F_{sph}(q, r) dr \quad | \quad (en \text{ cm}^2) \quad (\text{II.8})$$

Il devient alors possible de calculer le signal produit par une distribution lognormale de sphères en définissant certains paramètres. Un exemple de courbes calculées et expérimentales typique des aciers ODS (système dilué) est présenté sur la Figure II-9.

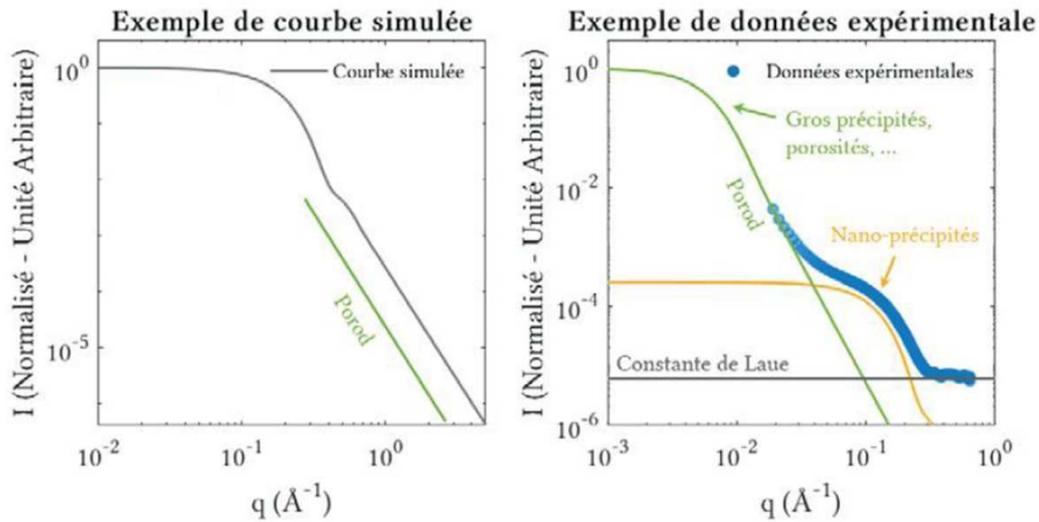


Figure II-9 : Exemple de courbes SAS simulées et expérimentales rencontrées dans le cas des ODS [11].

Sur la courbe expérimentale, on distingue trois principales régions. Par valeurs de q croissantes :

- Une région quasi-linéaire en échelle logarithmique, dite de Porod, qui suit une pente en q^{-n} avec n compris entre 3 et 4. Elle correspond à l'asymptote du signal à grand q produit par une population de gros objets tels que des gros précipités, des porosités, des joints de grains ou une forte densité de dislocations.
- Une région bombée, attribuable à la population de nano-précipités étudiés et qui contient les informations caractéristiques de ces objets.
- Une région constante, dite constante de Laue, due à diverses contributions (désordre de la solution solide, diffusion incohérente, isotopes, fluorescence de certains éléments...).

Pour séparer la région bombée des autres contributions et extraire les informations qu'elle contient sur les nano-précipités, le modèle suivant est donc utilisé :

$$I(q) = A \times q^{-n} + \frac{f_v \Delta \rho_{SLD}^2}{V_{sph,moy}} \int_{r=0}^{\infty} h(r) V_{sph}^2(r) F_{sph}(q,r) dr + C_{laue} \quad | \quad (en \text{ cm}^{-1}) \quad (II.9)$$

Avec,

A le coefficient de la loi de Porod, n la puissance de la loi de Porod (compris entre 3 et 4), C_{laue} la constante de Laue, $V_{sph,moy}$ le volume moyen des particules et f_v leur fraction volumique.

La comparaison de ce modèle à l'intensité expérimentale corrigée et normalisée de l'échantillon (I_{ech}) permet de déterminer, par ajustements successifs généralement réalisés avec une méthode des moindres carrés, les paramètres considérés comme variables. Plusieurs logiciels permettent de créer différents modèles et de les ajuster à des données expérimentales. Dans le cadre de cette thèse, le logiciel SASview⁸ a été utilisé et a permis la détermination de 5 paramètres :

- A , le coefficient de Porod.
- n , la puissance de la loi de Porod.
- f_v , la fraction volumique des précipités. En pratique, f_v ne peut pas être décorrélée de $\Delta\rho_{SLD}^2$, à moins de pouvoir calculer exactement $\Delta\rho_{SLD}$, ce qui est rarement le cas et nécessite d'effectuer différentes hypothèses sur la nature des précipités et de la matrice.
- R_{moy} , le rayon moyen de la population de nano-particules.
- C_{laue} , la constante de Laue.

II.2.6.4 Théorie de la diffusion

En général, on appelle section efficace macroscopique Σ (en cm^{-1}) la grandeur qui caractérise la probabilité qu'a une particule ou onde incidente d'interagir dans un milieu sur la longueur de son trajet dans celui-ci. Elle représente donc la probabilité que le rayonnement incident interagisse par unité de longueur de sa traversé dans un milieu. Si l'on considère que le milieu est un ensemble de plans d'épaisseur monoatomique, la section efficace macroscopique peut être donnée par la relation $\Sigma = \rho_a \times \sigma$, avec ρ_a la densité volumique d'objets interagissant avec le faisceau incident (en nombre par cm^{-3}) et σ leur section efficace microscopique (en cm^2). La section efficace macroscopique Σ est donc la somme des sections efficaces microscopiques σ dans le volume traversé.

La section efficace microscopique σ (en cm^2) d'un objet représente sa surface « fictive » d'interaction avec une particule incidente. Ainsi, une particule incidente heurtant une surface donnée S contenant cet objet a une probabilité d'interagir avec celui-ci égale au rapport σ/S . La section efficace microscopique est en pratique peu dépendante de la taille réelle de l'objet considéré, mais surtout de la nature exacte de l'interaction.

Ces notions peuvent être étendues à n'importe quelle interaction entre collision de particules, et en particulier à la diffusion. Ainsi, l'intensité de diffusion d'un échantillon (I_{ech}) est donnée en cm^{-1} , et sera assimilable à une section efficace macroscopique. L'intensité de diffusion d'une ou plusieurs particules (respectivement I_{ppt} ou I_{ppts}), donnée en cm^2 , sera assimilable à une section efficace microscopique ou somme de sections efficaces microscopiques.

Dans le cas de la diffusion, la section efficace microscopique différentielle (par unité d'angle solide) d'un objet dépend du carré d'une grandeur que l'on appelle longueur de

⁸ <https://www.sasview.org/>

diffusion b (en cm). Celle-ci dépend de la nature des particules interagissant entre elles. On peut considérer que la longueur de diffusion b_i d'un élément de volume v_i supposé petit (par exemple un atome ou un précipité) est la somme des longueurs de diffusion de tous les objets diffusant le constituant tel que :

$$b_i = v_i \rho_{SLD,i} \quad | \quad (\text{en cm}) \quad (\text{II.10})$$

Avec,

$\Delta\rho_{SLD,i}$ la densité de longueur de diffusion, c'est-à-dire la densité de cet élément de volume « vue » par le rayonnement. La notion de densité de longueur de diffusion peut être vue comme le « pouvoir de diffusion » du rayonnement incident par un matériau.

Diffusion des rayons-X aux petits angles

Les rayons-X interagissent avec chaque électron présent dans l'échantillon et sont diffusés par ceux-ci. La densité de longueur de diffusion d'un objet constitué de N atomes peut donc être calculée à partir de la somme des longueurs de diffusion b_i de chaque élément i qui le constitue telle que :

$$\rho_{SLD} = \sum_i^N \frac{X_i b_i}{V_{atm}} = \sum_i^N \frac{X_i Z_i r_e}{V_{atm}} \quad | \quad (\text{en cm}^{-2}) \quad (\text{II.11})$$

Avec,

X_i la fraction atomique de l'élément i dans l'objet, Z_i son numéro atomique, r_e le rayon classique de l'électron ($2,8179403 \times 10^{-15}$ m), et V_{atm} le volume atomique moyen. On remarquera que $\rho_{SLD} = \rho_{elec} \times r_e$ avec ρ_{elec} la densité électronique de l'objet (en cm^{-3}), qui est en pratique plus souvent utilisé que ρ_{SLD} pour les rayons-X (ce n'est pas le cas dans ce manuscrit).

En réalité, il est nécessaire d'introduire un facteur de diffusion pour chaque atome i , noté $f_i(\lambda, Z)$, afin de prendre correctement en compte les interactions rayons-X – électrons. Ce facteur est un nombre complexe qui remplace Z_i dans l'équation (II.11). Il dépend de la longueur d'onde du faisceau incident et du numéro atomique de l'atome considéré. Plus de détails sur ce facteur de diffusion peuvent être trouvés dans [11] et [12].

Dans le cas de la SAS, un milieu homogène ne diffuse pas. L'intensité diffusée par un matériau est seulement due aux variations spatiales ou temporelles de sa densité de longueur de diffusion. Ainsi, le contraste SAXS est la différence de densité de longueur de diffusion apparente entre la matrice (ou un solvant) et un système de particules, dans notre cas des précipités. Ce contraste s'exprime :

$$\Delta\rho_{SLD} = |\rho_{SLD,ppt} - \rho_{SLD,matrice}| \quad | \quad (\text{en cm}^{-2}) \quad (\text{II.12})$$

Avec,

$\rho_{SLD,matrice}$ la densité de longueur de diffusion de la matrice, et $\rho_{SLD,ppt}$ la densité de longueur de diffusion des précipités.

Les valeurs de densité de longueur de diffusion utilisées pour cette thèse ont été calculées à partir d'un outil fournit par les logiciels SASview ou PySAXS et sont données dans le Tableau II-11.

	Matrice Fe14Cr	Y ₂ Ti ₂ O ₇	Y ₂ O ₃
ρ_{SLD} (Å ⁻²)	$6,24 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-5}$	$3,61 \times 10^{-5}$

Tableau II-11 : Valeurs de densité de longueur de diffusion (rayons-X) pour les aciers ODS

Diffusion des neutrons aux petits angles

Les neutrons interagissent avec les atomes de deux manières radicalement différentes de la SAXS. On peut distinguer [14] :

- La contribution nucléaire, qui provient de l'interaction des neutrons avec les noyaux des atomes et qui peut être considérée comme une interaction « balistique ». La longueur de diffusion de cette interaction est notée b_{nuc} .
- La contribution magnétique, qui provient de l'interaction des neutrons avec les spins magnétiques des atomes. Cette interaction dépend de la composante perpendiculaire du moment magnétique atomique $\vec{\mu}$ au vecteur de diffusion \vec{q} (projection dans le plan perpendiculaire à \vec{q}). Elle dépend donc de l'angle α entre les vecteurs $\vec{\mu}$ et \vec{q} . La longueur de diffusion de cette interaction est notée $b_{mag}(\alpha)$.

La densité de longueur de diffusion d'un objet constitué de N atomes peut donc être calculée à partir de ses longueurs de diffusion nucléaire et magnétique moyennes telle que :

$$\rho_{SLD} = \frac{b_{nuc,moy}}{V_{atm}} + \frac{b_{mag,moy}(\alpha)}{V_{atm}} \quad (\text{II.13})$$

Où,

$$b_{nuc,moy} = \sum_i^N \frac{X_i b_{nuc,i}}{V_{atm}} \quad \text{et} \quad b_{mag,moy} = \frac{\gamma r_e}{2} \mu \sin(\alpha)$$

Avec,

γ le moment magnétique du neutron ($\gamma = -1.913$), et μ la norme du moment magnétique moyen $\vec{\mu}$ des atomes du matériau. On peut donc écrire :

$$\rho_{SLD} = \rho_{nuc} + \sin(\alpha) \rho_{mag} \quad (\text{II.14})$$

Où,

ρ_{nuc} et ρ_{mag} sont respectivement les densités de longueur de diffusion nucléaire et magnétique.

De la même manière que pour les rayons-X, l'intensité diffusée est due à une différence de densité de longueur de diffusion apparente entre la matrice et un système de particules. Dans le cas de la SANS, ce contraste s'exprime donc comme :

$$\Delta\rho_{SLD} = \Delta\rho_{nuc} + \sin(\alpha)\Delta\rho_{mag} \quad | \quad (\text{en } \text{cm}^{-2}) \quad (\text{II.15})$$

Où,

$\Delta\rho_{nuc}$ et $\Delta\rho_{mag}$ sont respectivement les différences de densité de longueur de diffusion nucléaire et magnétique des précipités avec la matrice.

Les aciers ODS étudiés dans cette thèse ont une matrice ferritique, qui est ferromagnétique à température ambiante. Le moment magnétique de cette matrice dépend de la teneur en Cr telle que $\mu_{mat} = \mu_{Fe} - 2.39X_{Cr}$ (avec $\mu_{Fe} = 2.217$ et X_{Cr} la fraction atomique de Cr dans la matrice) [15]. Les nano-oxydes sont généralement considérés comme diamagnétiques, et ne contribuent donc pas à la diffusion magnétique ($\mu_{ppt} = 0$). Il est alors possible de calculer exactement une valeur de contraste magnétique constante quelle que soit la nature des précipités, contrairement au contraste nucléaire (ou électronique en SAXS).

En appliquant un champ magnétique intense à l'échantillon ferromagnétique, grâce à un électro-aimant par exemple, il est possible d'aligner les spins magnétiques de la matrice dans une direction particulière (parallèle aux lignes de champ). L'angle α peut alors être connu : il s'agit de l'angle entre \vec{q} et la direction du champ magnétique. On peut ainsi décorréler les intensités dues aux contrastes nucléaire et magnétique (respectivement I_{nuc} et I_{mag}). Il existe différentes méthodes pour cela. Il est possible d'ajuster directement le modèle $I_{nuc} + \sin(\alpha)I_{mag}$. Une autre méthode plus simple consiste à exploiter uniquement des sections d'angles restreintes (typiquement $\pm 10^\circ$) du détecteur grâce à des masques (numériques), autour de la direction parallèle ($\alpha = 0$) et perpendiculaire ($\alpha = 90^\circ$) au champ magnétique. La différence de la contribution perpendiculaire et parallèle permet d'extraire et d'exploiter I_{mag} seule. On peut ainsi s'affranchir d'hypothèses sur la nature et composition des précipités. C'est cette méthode qui a été utilisée pour cette thèse (avec un champ magnétique de $H = 1,6$ T). Son inconvénient est de n'utiliser qu'une portion du détecteur, et donc de perdre en statistique de mesure.

Enfin, il est possible de calculer expérimentalement et théoriquement un ratio de contraste nucléaire et magnétique, appelé A, qui peut donner des informations sur la chimie des précipités analysés :

$$A = \frac{I_{\perp H}}{I_{\parallel H}} = 1 + \frac{\Delta\rho_{mag}^2}{\Delta\rho_{nuc}^2} \quad (\text{II.16})$$

Les valeurs de densité de longueur de diffusion utilisées pour cette thèse, ainsi que les valeurs théoriques de A sont données dans le Tableau II-12.

	Matrice Fe14Cr	Y ₂ Ti ₂ O ₇	Y ₂ O ₃
ρ_{nuc} (Å ⁻²)	$7,29 \times 10^{-6}$	$3,86 \times 10^{-6}$	$4,39 \times 10^{-6}$
ρ_{mag} (Å ⁻²)	$4,22 \times 10^{-6}$	0	0
A	-	2,54	3,20

Tableau II-12 : Valeurs de densité de longueur de diffusion (neutrons) pour les aciers ODS

II.2.7 Microdureté

Les essais de microdureté sont réalisés sur un appareil automatisé Wilson VH3300 et contrôlé via le logiciel DiaMet, permettant de faire des cartographies de dureté. Un pénétrateur en diamant en forme de pyramide à base carrée est appliquée sur le métal avec une charge F. Le diamant laisse dans le métal une empreinte carrée dont la mesure des diagonales (moyenne) est d'autant plus grande qu'il a pénétré profondément le matériau, et donc que celui-ci est ductile. La dureté Vickers HV est calculée à partir du quotient de la charge F par l'aire de l'empreinte de diagonale moyenne D, telle que [16] :

$$HV = 0,102 \times \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{D^2} = 0,1891 \times \frac{F}{D^2} \quad (\text{II.17})$$

Il est nécessaire que les marques soient espacées d'au moins 2,5 fois la longueur des diagonales, pour éviter que la déformation locale causée par une indentation n'influence l'indentation voisine. Le temps de maintien de chaque indentation est de 10 secondes, et la charge appliquée est 0.1 kg_f (~ 1 Newton). Les valeurs de dureté seront donc données en HV0,1.

Les duretés des matériaux obtenus par LAM et Cold spray sont mesurées avec une moyenne sur au moins 300 indentations espacées d'au moins 100 µm (longueur des diagonales ~ 25 à 35 µm). La dureté du matériau CIC est mesurée avec une moyenne sur 50 indentations espacées de 100 µm. Les valeurs aberrantes (mesure sur une porosité, marque déformée etc...) sont retirées des analyses.

II.2.8 Essais de traction à haute température

Les essais mécaniques de traction sont réalisés au Laboratoire de Caractérisation Mécanique des Matériaux (LC2M) du CEA Saclay. Les éprouvettes sont usinées par électroérosion dans les matériaux avec une longueur utile de 6 mm, et une section de 1 mm × 1.5 mm.

Pour les matériaux SLM, les éprouvettes sont usinées dans les blocs 8 mm × 12 mm × 14.5 mm. Elles sont prélevées de façon à ce que la longueur utile soit dans le sens parallèle à la direction de fabrication (DF) de la pièce. Pour les matériaux Cold spray, les éprouvettes sont prélevées dans les dépôts d'épaisseur 2 mm. La longueur utile est donc orientée dans le sens perpendiculaire à la direction de fabrication (DF). Pour les matériaux CIC, les éprouvettes sont

prélevées au cœur d'un disque de 1 mm extrait du lopin. Leur sens de prélèvement n'a pas d'importance. Les dimensions des éprouvettes de type SINQ et les schémas prélèvement dans les échantillons obtenus par fabrication additive sont représentés dans la Figure II-10.

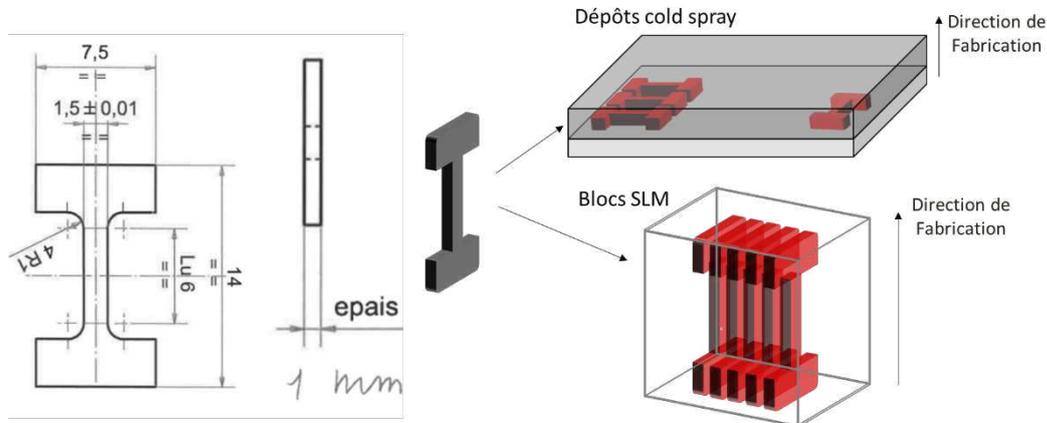


Figure II-10 : Dimensions des éprouvettes SINQ (en mm) et schéma des prélèvements

Les essais ont été conduits sous air, à des températures allant de 20°C à 700°C. Pour les essais à chaud, un thermocouple permet de mesurer la température sur l'éprouvette. L'essai est lancé lorsque la température est stable pendant une quinzaine de minutes à la valeur ciblée ± 1.5 °C. La déformation est contrôlée avec une vitesse de déformation de $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Toutes les valeurs de limite d'élasticité sont mesurées à 0,2 % de déformation plastique ($R_{p0,2}$).

II.3 Conclusion du chapitre II

Les résultats issus de ces différentes techniques permettant de caractériser la microstructure des matériaux de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique seront donc présentés dans les prochains chapitres. Dans le chapitre III suivant, la microstructure globale des matériaux sera étudiée aux échelles macroscopique et microscopique. Il fera donc apparaître des mesures de densités, des observations métallographiques au microscope optique ou au MEB, ainsi que des analyses EBSD. Le chapitre IV traite de la nano-précipitation dans les matériaux ODS et fera donc apparaître des techniques d'analyses plus fines comme le MET, la diffusion aux petits angles, et aussi certaines analyses au MEB. Enfin, le chapitre V complètera et conclura les analyses microstructurales par des essais mécaniques de traction à chaud et à température ambiante.

Bibliographie du chapitre II

- [1] E. Gil, J. Cortés, I. Iturriza, and N. Ordás, “XPS and SEM analysis of the surface of gas atomized powder precursor of ODS ferritic steels obtained through the STARS route,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 182–191, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.205.
- [2] N. Ordás *et al.*, “The role of yttrium and titanium during the development of ODS ferritic steels obtained through the STARS route: TEM and XAS study,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 504, pp. 8–22, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.03.020.
- [3] D. Pazos *et al.*, “ODS ferritic steels obtained from gas atomized powders through the STARS processing route: Reactive synthesis as an alternative to mechanical alloying,” *Nucl. Mater. Energy*, vol. 17, pp. 1–8, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.nme.2018.06.014.
- [4] X. Boulnat, “FAST high-temperature consolidation of Oxide-Dispersion Strengthened (ODS) steels : process, microstructure, precipitation, properties,” INSA Lyon, 2014.
- [5] T. Baudin, “Analyse EBSD - Principe et cartographies d’orientations,” *Tech. Ing.*, 2010.
- [6] M. Karlik and B. Jouffrey, “Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction,” *Tech. Ing.*, 2008.
- [7] M. Karlik and B. Jouffrey, “Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Formation des images,” *Tech. Ing.*, 2008.
- [8] M. Karlik and B. Jouffrey, “Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Analyse chimique locale,” *Tech. Ing.*, 2008.
- [9] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, 2nd ed. New York: Springer, 2008.
- [10] A. Vaugoude, “Contribution au développement d’aciers austénitiques avancés résistants au gonflement sous irradiation,” Université de Lille, 2019.
- [11] G. Spartacus, “Evolution des nano-oxydes et de la microstructure au cours du procédé de fabrication d’aciers renforcés par dispersion d’oxydes,” Université Grenoble Alpes, 2020.
- [12] O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*. 1982.
- [13] M. H. Mathon, M. Perrut, S. Y. Zhong, and Y. de Carlan, “Small angle neutron scattering study of martensitic/ferritic ODS alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 147–153, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.12.010.
- [14] M.-H. Mathon, “Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilués,” Université Paris XI Orsay, CEA Saclay, 1995.
- [15] A. T. Aldred, B. D. Rainford, J. S. Kouvel, and T. J. Hicks, “Ferromagnetism in iron-chromium alloys. II. Neutrons scattering studies,” *Physical Review B*, 1976.
- [16] D. François, “Essais mécaniques des métaux - Essais de dureté,” *Tech. Ing.*, 2005.

Chapitre III.

Détermination des relations entre la poudre, les procédés de fabrication et les microstructures des ODS.

« For myself I am an optimist - it does not seem to be much use to be anything else. »

Winston S. Churchill

Ce chapitre se concentre sur les deux procédés les plus utilisés au cours de cette thèse : le SLM et le Cold spray. Deux types de poudre sont utilisés pour obtenir des aciers ODS à partir de ces procédés (la poudre composite **C-14Cr1W-Ti-R0.5** et la poudre co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.2**). Le premier objectif est de déterminer les meilleures combinaisons poudre – procédé et les paramètres de fabrication les mieux adaptés pour permettre d’obtenir une bonne synthèse des matériaux (dimensions, densité...) et de préciser les limites des procédés. Le second objectif est de comprendre les relations entre la poudre initiale, le procédé et la microstructure finale des matériaux (morphologie des grains, texture, phases grossières). Pour cela, ces aciers ODS sont comparés à des matériaux obtenus par ces mêmes procédés à partir de poudres de référence non renforcées (**A-14Cr2W-NR** pour le cold spray, **A-14Cr1W-NR** et **A-14Cr1W-Ti-NR** pour le SLM).

Contenu du chapitre

III.1	Caractérisations microstructurales des aciers ODS obtenus par SLM.....	117
III.1.1	Fabricabilité d'aciers ODS par SLM	117
III.1.1.1	Influence de la poudre sur la densité des pièces	117
III.1.1.2	Influence des paramètres de fabrication sur la densité des pièces	119
III.1.2	Caractérisation microstructurale des grains.....	121
III.1.2.1	Influence de la composition chimique sur la microstructure de solidification	121
III.1.2.2	Influence du type de poudre ODS sur la microstructure de solidification.....	124
III.1.3	Caractérisations des phases grossières dans les aciers ODS.....	126
III.1.4	Conclusion partielle.....	127
III.2	Caractérisation microstructurale des aciers ODS obtenus par Cold spray	130
III.2.1	Fabricabilité des aciers ODS par cold spray.....	131
III.2.1.1	Influence de la poudre sur la densité et l'épaisseur des dépôts.....	131
III.2.1.2	Influence des paramètres de projection sur la densité et l'épaisseur des dépôts.....	133
III.2.1.3	Influence d'un recuit à 1100 °C sur l'intégrité du dépôt.....	134
III.2.2	Caractérisations des grains.....	136
III.2.2.1	Influence de la poudre sur la microstructure brute de projection.....	136
III.2.2.2	Influence de la poudre sur la microstructure du dépôt après un recuit à 1100 °C.....	139
III.2.2.3	Comparaison de la recristallisation du dépôt ODS par rapport à un aciers ODS CIC.....	143
III.2.3	Caractérisation des phases grossières dans les aciers ODS	147
III.2.4	Conclusion partielle.....	148
Conclusion du chapitre III		149
Bibliographie du chapitre III		151

III.1 Caractérisations microstructurales des aciers ODS obtenus par SLM

Cette partie présente les caractérisations microstructurales des aciers ODS et non renforcés obtenus par SLM, de l'échelle macroscopique à l'échelle du micron. Leur fabricabilité est évaluée « grossièrement » par la quantité de défauts macroscopiques présents dans les pièces (porosités principalement) en fonction des paramètres de fabrication ou de la poudre utilisée. La morphologie et la texture des grains est ensuite caractérisée par des observations au microscope optique après attaque chimique et par des analyses EBSD. Les phases grossières sont caractérisées au MEB à partir d'analyses EDS. Ces analyses permettent de préciser la qualité des fabrications des pièces par SLM.

Le schéma présenté Figure III-1 rappelle les configurations étudiées dans cette section. Des exemples de pièces fabriquées à partir des poudres ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.2** et **C-14Cr1W-Ti-R0.5** sont montrés. Les pièces issues des poudres non renforcées n'ont pas une apparence sensiblement différente. Ces pièces sont reliées au substrat par des supports. Elles en sont séparées puis découpées pour effectuer les analyses.

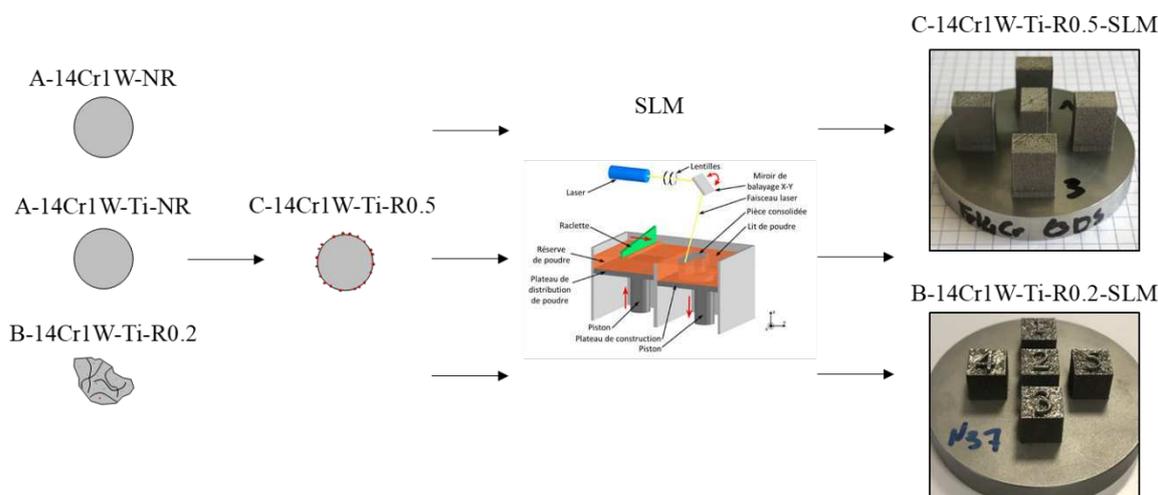


Figure III-1 : Illustration présentant les poudres consolidés par SLM et les échantillons ODS.

III.1.1 Fabricabilité d'aciers ODS par SLM

La quantité de défauts macroscopiques des pièces, en particulier le taux de porosité, est étudiée dans un premier temps. Le but est de déterminer si un matériau dense peut être obtenu facilement et à partir de quelle poudre, ainsi que de déterminer une gamme de paramètres permettant d'obtenir des pièces convenables pour les caractérisations plus fines.

III.1.1.1 Influence de la poudre sur la densité des pièces

La densité relative des pièces SLM est mesurée avec la méthode de la poussée d'Archimède. Une première optimisation des paramètres est réalisée avec la poudre atomisée

non renforcée **A-14Cr1W-Ti-NR** et avec la poudre co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.2** afin d'atteindre des densités suffisantes. Une attention particulière est portée à l'évolution des dimensions des bains de fusion en fonction des paramètres de fabrication. La Figure III-2 montre les densités relatives des pièces consolidées par SLM à partir des différentes poudres, en fonction de l'énergie volumique déposée, $E_{v,d}$.

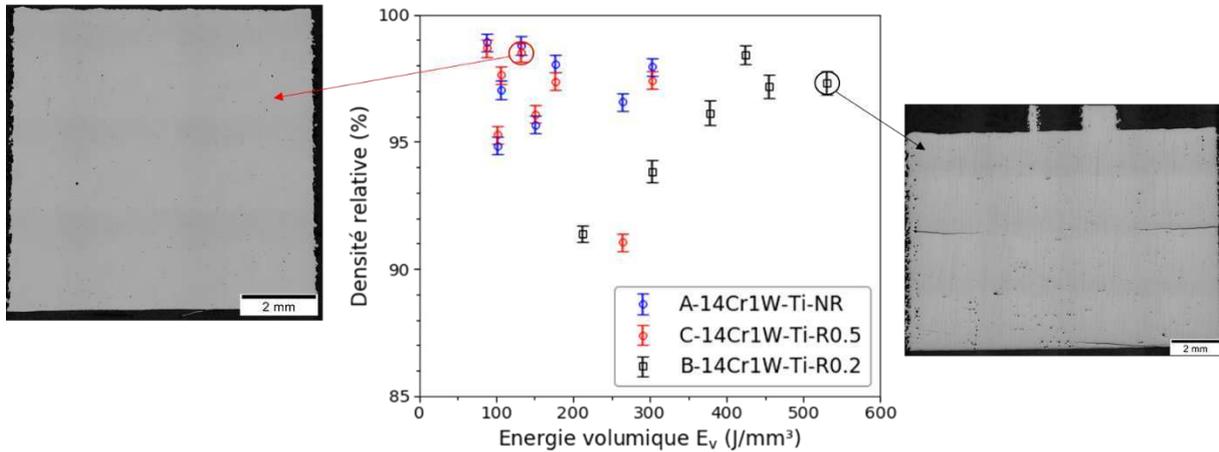


Figure III-2 : Densités relatives des pièces consolidées par SLM en fonction de E_v .

Les consolidations de la poudre non renforcée (**A-14Cr1W-Ti-NR**) et de la poudre composite (**C-14Cr1W-Ti-R0.5**) sont réalisées avec les mêmes combinaisons de paramètres. Des densités supérieures à 98% peuvent être atteintes avec une $E_{v,d}$ inférieure à 150 J/mm³. La consolidation de la poudre co-broyée (**B-14Cr1W-Ti-R0.2**), plus grossière, a nécessité des combinaisons de paramètres différents. Des densités proches de 98% peuvent être atteintes à partir d'une $E_{v,d}$ plus importante (> 400 J/mm³), comme l'illustre la Figure III-2. En effet, des particules plus grosses nécessitent une énergie plus élevée pour être totalement fondues. L'utilisation d'une poudre sphérique et plus fine permet d'obtenir des pièces relativement denses avec une gamme de paramètres plus large. Vasquez et al. ont obtenu des résultats similaires, même après tamisage de la poudre ODS co-broyée [1].

L'ajout de particules « satellite » d' Y_2O_3 à la surface de la poudre de base **A-14Cr1W-Ti-NR** peut diminuer la coulabilité de celle-ci lors de la mise en couche et modifier l'absorbance du rayonnement laser, comme cela a été rapporté pour d'autres matériaux composites à matrice métallique [2]. Ceci peut avoir un effet potentiellement néfaste sur la densification des matériaux après SLM. Néanmoins, la Figure III-2 montre de faibles différences entre la densité des pièces consolidées avec la poudre atomisée brute et avec la poudre composite ODS, sans que celles-ci soient significatives pour les pièces les plus denses. A 175 W, la densité des pièces consolidées avec la poudre composite ODS diminue légèrement par rapport aux pièces consolidées avec la poudre atomisée brute. Avec les paramètres optimisés (91 J/mm³) la densité passe de 98,8 % à 98,5 %. La transmittance de l' Y_2O_3 à la longueur d'onde de 1067 nm est d'environ 0,98 pour une épaisseur de 55 nm, soit une absorbance de 0,02, ce qui est négligeable comparé à l'absorptivité de 0,6 d'une poudre d'acier inoxydable [3]. On peut donc considérer

les satellites Y_2O_3 comme transparents et sans effet significatif sur l'absorptivité du laser, au moins pour des teneurs en poudres inférieures ou égales à 0,5 % wt. Ainsi, l'ajout de 0,5%wt d' Y_2O_3 semble peu impacter la densification du matériau, mais des teneurs plus élevées pourraient conduire à des résultats différents.

Utiliser une poudre composite permet de fabriquer des aciers ODS par SLM avec une plage de paramètres plus large et avec une flexibilité accrue par rapport à une poudre co-broyée.

III.1.1.2 Influence des paramètres de fabrication sur la densité des pièces

L'étude paramétrique réalisée sur chaque poudre ne se veut pas exhaustive mais permet de préciser les tendances principales. L'objectif est de déterminer quel type de poudre serait le plus adapté pour fabriquer des aciers ODS par LAM, et comment les améliorer. Dans l'optimisation paramétrique réalisée, on se contentera d'obtenir une combinaison de paramètres permettant d'atteindre un taux de porosité acceptable ($\sim < 2\%$) pour effectuer les analyses microstructurales et mécaniques.

Pour les poudres atomisées et ODS composite (**A-14Cr1W-NR**, **A-14Cr1W-Ti-NR**, **C-14Cr1W-Ti-R0.5**), des puissances laser de 100 W et 175 W sont étudiées. A 175 W, la vitesse de balayage du laser a été variée de 400 à 1200 mm/s, contre 200 à 600 mm/s pour une puissance de 100 W. Vasquez et al. ont montré que v n'a que peu d'influence sur la densité finale des pièces, tant que sa valeur permet une largeur de bords de fusion suffisante pour assurer un recouvrement minimum [4]. L'écart vecteur (distance entre deux passes du laser) est modifié de 65 μm à 120 μm pour tenir compte de la large variation du rapport $\frac{P_{Laser}}{V_{Laser}}$ de façon à garder un recouvrement des bords d'environ $\sim 40\%$. L'influence de ce paramètre sur la densité n'est pas étudiée. L'épaisseur de couche est fixée à 30 μm . Pour la poudre ODS co-broyée (**B-14Cr1W-Ti-R0.2**), des vitesses de balayage du laser de 150 et 300 mm/s sont étudiées, avec des puissances allant de 100 à 175 W. Des épaisseurs de couches de 20 μm et 50 μm sont choisies compte tenu de la taille de la poudre. L'écart vecteur est fixé à 90 μm . La Figure III-3a et la Figure III-3b montrent l'évolution de la densité des pièces pour chaque poudre en fonction du ratio $\frac{P_{Laser}}{V_{Laser}}$.

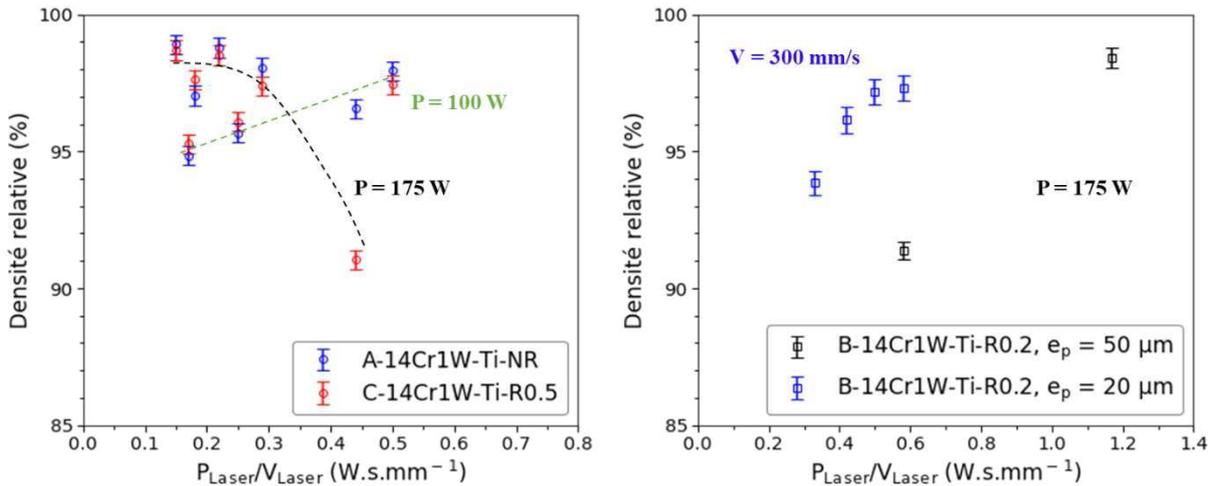


Figure III-3 : Densités relatives des pièces SLM en fonction du rapport P_{Laser} / V_{Laser} des échantillons après consolidation par SLM des poudres (a) A-14Cr1W-Ti-NR, C-14Cr1W-Ti-R0.5 et (b) B-14Cr1W-Ti-R0.2.

Obtenir des densités élevées avec la poudre ODS co-broyée nécessite un ratio $\frac{P_{Laser}}{V_{Laser}}$ élevé (> 0.55), en particulier avec une épaisseur de couche importante. Les poudres non renforcées et composites ODS permettent d'atteindre des densités relativement élevées après SLM, à de plus faibles ratio $\frac{P_{Laser}}{V_{Laser}}$ (~ 0.22). Une diminution de V_{Laser} augmente la densité à $P_{Laser} = 100$ W, mais fait cependant diminuer celle-ci lorsque $P_{Laser} = 175$ W.

Un ratio $\frac{P_{Laser}}{V_{Laser}}$ élevé peut amplifier différents phénomènes qui risquent de réduire la qualité de la pièce, tels que la projection d'éjectas, l'oxydation, l'effet balling ou l'effet keyhole (bien que non observé dans les matériaux ODS de cette étude). Ces phénomènes peuvent entre autres dégrader la densité des pièces. Par ailleurs, la vitesse de refroidissement du bain fondu diminue lorsque $\frac{P_{Laser}}{V_{Laser}}$ augmente [5]. Dans le cas des aciers ODS, le choix des paramètres laser doit aussi être fait en tenant compte de la précipitation des nano-particules Y-Ti-O. Des paramètres conduisant à des vitesses de refroidissement élevées pourraient permettre de mieux retenir l'yttrium dans la matrice et de réduire la croissance des oxydes formées dans le bain. Un compromis entre bonne densité et vitesse de solidification élevée est donc beaucoup plus facile à atteindre avec la poudre ODS composite qu'avec la poudre ODS co-broyée.

Ainsi, compte tenu des mesures de densité et des rapports $\frac{P_{Laser}}{V_{Laser}}$ associés, on retiendra les paramètres optimisés suivants pour les poudres de référence non renforcées et pour la poudre ODS composite (A-14Cr1W-NR, A-14Cr1W-Ti-NR, C-14Cr1W-Ti-R0.5) : une puissance laser de 175 W, une vitesse de balayage laser de 800 mm/s, un écart vecteur HD de 80 μm , et une épaisseur de couche de 30 μm . Pour la poudre ODS co-broyée (B-14Cr1W-Ti-R0.2), les paramètres optimisés retenus sont : une puissance laser de 175 W, une vitesse de balayage laser de 300 mm/s, un écart vecteur HD de 90 μm , et une épaisseur de couche de 20 μm . Les

caractérisations microstructurales et mécaniques présentées dans les sections et chapitres suivants seront principalement réalisées sur les matériaux consolidés avec ces paramètres.

III.1.2 Caractérisation microstructurale des grains

Dans cette section, la morphologie et la texture des grains des différents matériaux sont caractérisés. Le lien avec la morphologie des bains de fusion est aussi étudié. Le but est de déterminer l'influence de la poudre sur la microstructure de solidification et d'obtenir une première appréciation de celle-ci pour les différents matériaux.

III.1.2.1 Influence de la composition chimique sur la microstructure de solidification

Pour étudier l'influence de la composition chimique sur la microstructure après SLM, on s'intéresse uniquement aux matériaux issus des différentes poudres non renforcées ou ODS composite (A-14Cr1W-NR, A-14Cr1W-Ti-NR, C-14Cr1W-Ti-R0.5). Ces poudres ont été consolidées avec les mêmes paramètres SLM et ont une taille relativement équivalente, ce qui permet de s'affranchir de l'effet de ces deux caractéristiques sur la microstructure.

Les images obtenues au microscope optique à partir de coupes longitudinales et après attaque chimique, présentées en Figure III-4, montrent que tous les matériaux possèdent une microstructure colonnaire, comme on peut l'attendre en SLM.

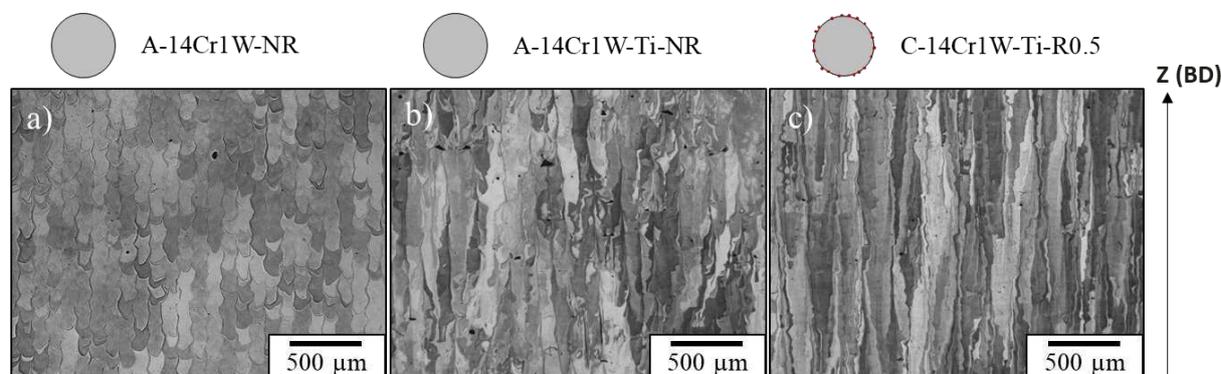


Figure III-4 : Observations au microscope optique de la microstructure après attaque chimique, et dans une coupe longitudinale, des matériaux (a) A-14Cr1W-NR-SLM, (b) A-14Cr1W-Ti-NR-SLM, et (c) C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM.

Le matériau consolidé à partir de la poudre Fe-14Cr-1W non renforcée (A-14Cr1W-NR) présente une microstructure avec des colonnes bien identifiées par les passes laser, sur lesquels se superposent les différents grains. Ceux-ci ont majoritairement une largeur régulière variant entre 70 et 100 µm, et une longueur allant de 100 à 500 µm. L'ajout de 0.2 % de Ti (A-14Cr1W-Ti-NR) perturbe cette microstructure bien régulière, avec des grains moins larges et plus allongés. L'ajout d'Y₂O₃ en plus du Ti dans la poudre ODS composite (C-14Cr1W-Ti-R0.5) exacerbe cet effet. Dans ce dernier matériau, il est plus difficile d'identifier les passes

laser. Il présente une microstructure dominée par de long grains colonnaires de 20 à 100 μm de largeur et de plusieurs centaines de microns de longueur, voire parfois jusqu'au millimètre.

Ces résultats sont confirmés et complétés par des cartographies EBSD à une échelle plus fine sur les coupes transversales et longitudinales des matériaux **A-14Cr1W-NR-SLM** et **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**, présentées en Figure III-5.

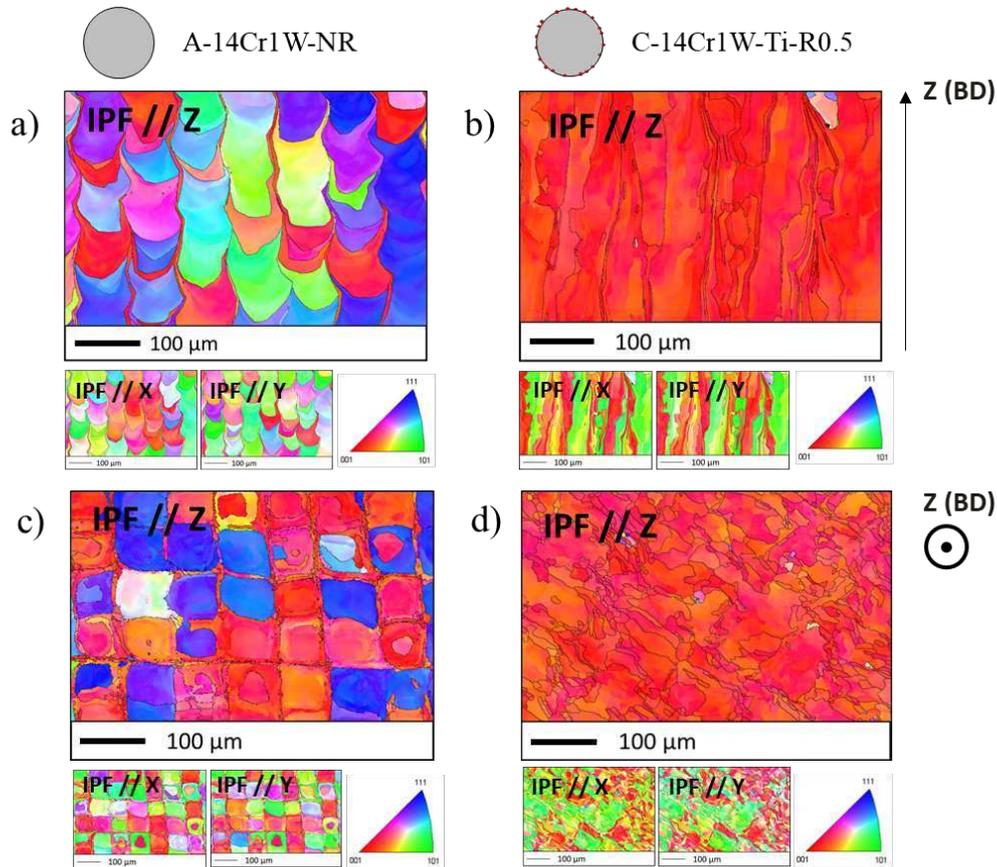


Figure III-5 : Cartographies EBSD IPF (grossissement $\times 200$) dans des coupes (a), (b) longitudinales et (c), (d) transverses des matériaux (a), (c) **A-14Cr1W-NR-SLM** et (b), (d) **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**.

La texture du matériau consolidé à partir de la poudre non renforcée (**A-14Cr1W-NR**) apparaît moins marquée et plus aléatoire, alternant majoritairement entre des grains $\langle 100 \rangle // \text{BD}$ et $\langle 111 \rangle // \text{BD}$. De plus, les cartographies EBSD font apparaître plusieurs grains plus fins entre les grains colonnaires. L'acier ODS « composite » (**C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**) présente une forte texture cristallographique $\langle 100 \rangle // \text{BD}$, ce qui correspond à la direction de croissance privilégiée pour les matrices métalliques cubiques centrées [6]. Les grains colonnaires sont aussi plus longs que dans l'acier non renforcé, et ceux-ci sont constitués de beaucoup plus de joints de faible désorientation LAGB (figures en Annexe 1).

Ces nettes différences de microstructure peuvent s'expliquer par la morphologie des bains de fusion des différents matériaux au passage du laser. Les bains de fusion ont pu être observés au microscope optique sur la dernière couche solidifiée de chaque matériau, après avoir été révélés avec une attaque chimique. Pour ces observations, les pièces ont été découpées de manière transverse aux cordons de la dernière couche solidifiée. La Figure III-6 montre des

images mettant en évidence les bords de fusion de la dernière couche de chaque matériau. Leurs dimensions sont données dans le graphique de la Figure III-7. Les valeurs ont été obtenues après avoir mesuré 15 à 25 bords de fusion en fonction des matériaux.

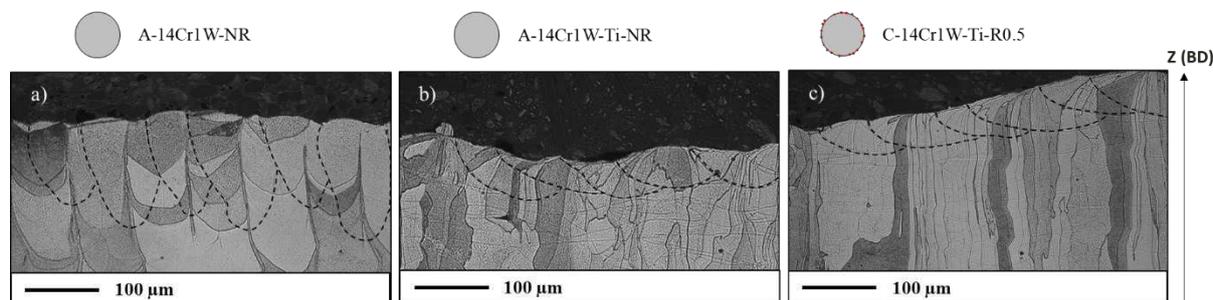


Figure III-6 : Exemples de bords de fusion des matériaux **A-14Cr1W-NR-SLM**, **A-14Cr1W-Ti-NR-SLM**, et **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**, après avoir été révélés par une attaque chimique dans des coupes longitudinales des échantillons et perpendiculaires aux cordons de la dernière couche.

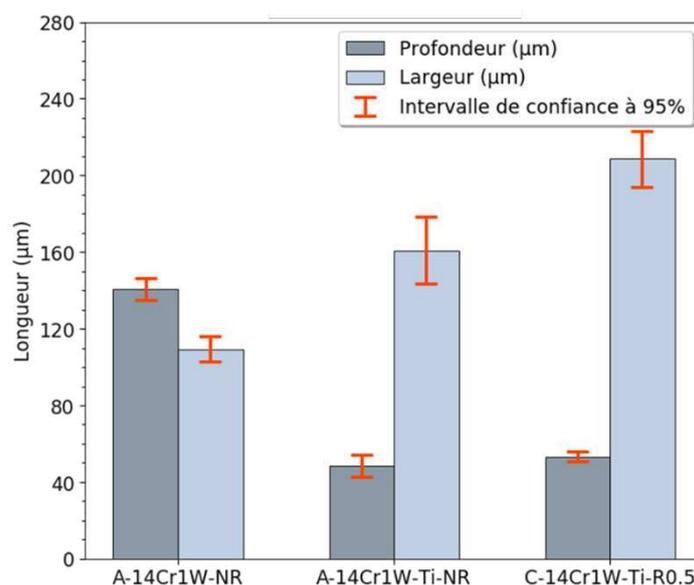


Figure III-7 : Graphique résumant les dimensions (largeur et profondeur) des bords de fusion des matériaux **A-14Cr1W-NR-SLM**, **A-14Cr1W-Ti-NR-SLM**, et **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**.

Il apparaît que les bords de fusion des aciers contenant du Ti ou de l' Y_2O_3 sont moins profonds et plus larges que dans l'acier non renforcé **A-14Cr1W-NR-SLM**. Ainsi, les bords de fusion de ce dernier matériau ressemblent à un mode pré-keyhole. Ce résultat a aussi été observé par Vasquez et al. ([1]) et suggère que la variation de composition chimique entre les poudres est la principale raison de cette différence. En effet, l'influence d'éléments d'alliages sur la forme du bain de fusion a été rapportée par plusieurs auteurs.

Les mouvements de convection du liquide au sein du bain de fusion sont connus sous le nom de flux Marangoni. Ils sont dus à un gradient de tension de surface entre le centre et les extrémités du bain. La tension de surface étant une grandeur dépendante de la température, ce gradient est lui-même causé par le gradient de température qui règne dans ces régions du bain en raison de la distribution gaussienne du faisceau laser incident [7]. Il est bien connu que les

éléments d'alliage, même en faible teneur, peuvent modifier la tension de surface d'un bain liquide [5]. En amplifiant les flux Marangoni du centre vers les extrémités du bain, certains éléments très actifs en surface (O, N, S...) pourraient donc contribuer à l'élargissement du bain de fusion. Le soufre est souvent présent dans les aciers et est un élément connu pour produire un tel effet. Cependant, le soufre n'a pas été mesuré dans les matériaux de cette étude. Le Ni et Mo présent dans la poudre **A-14Cr1W-NR** peuvent être responsables d'une différence de tension de surface par rapport aux poudres **A-14Cr1W-Ti-NR** et **14Cr1W-Ti-R0.5** (Tableau II-1). Les éléments guetteurs d'oxygène présents dans ces deux dernières nuances (Ti et Y) peuvent aussi modifier l'influence de O sur la tension de surface par rapport à l'acier non renforcé. D'autres auteurs suggèrent que la présence d'éléments guetteurs d'oxygène (Ti ou Si par exemple) conduisent à l'élargissement du bain dû à des réactions exothermiques lors de la formation des oxydes ou de carbures [8].

Dans tous les cas, cette différence sur la morphologie du bain de fusion est probablement la cause des différentes microstructures de solidification observées. La courbure du bain de fusion peut avoir une forte influence sur l'orientation des grains prédominant [9], [10]. Dans un bain plus aplati, comme dans les matériaux **A-14Cr1W-Ti-NR** et **14Cr1W-Ti-R0.5** de cette étude, les cellules de solidification sont majoritairement orientées dans le sens de construction de la pièce. Dans un bain plus profond comme dans l'acier **A-14Cr1W-NR-SLM**, les cellules de solidification sur les côtés du bain auront tendance à être orientées de manière perpendiculaire à la direction de fabrication, bloquant la croissance de grains colonnaires dans cette direction.

Pour résumer, nous constatons que la solidification en SLM dépend de la composition chimique, et les faibles ajouts de Ti et d' Y_2O_3 dans les aciers ODS sont suffisants pour entraîner des microstructures de grains différentes par rapport à un même acier non renforcé. Il reste à définir dans quelle mesure la nature de la poudre ODS (composite ou co-broyée) et les paramètres de fabrication peuvent modifier cette microstructure.

III.1.2.2 Influence du type de poudre ODS sur la microstructure de solidification

Le mécanisme d'introduction des renforts dans la matrice et les paramètres de consolidation SLM différents avec la poudre ODS co-broyée (**B-14Cr1W-Ti-R0.2**) pourraient entraîner des variations microstructurales notables par rapport à la poudre ODS composite (**C-14Cr1W-Ti-R0.5**). On peut considérer cependant que ces poudres ont des compositions chimiques très proches car issues de la même poudre de base **A-14Cr1W-Ti-NR** si l'on ne prend pas en compte la teneur en renfort Y_2O_3 plus élevée dans la poudre composite.

La microstructure des deux matériaux ODS (**B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM** et **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**) est comparée dans la Figure III-8. Celle-ci montre des observations au microscope optique après attaque chimique et des cartographies EBSD sur des coupes longitudinales.

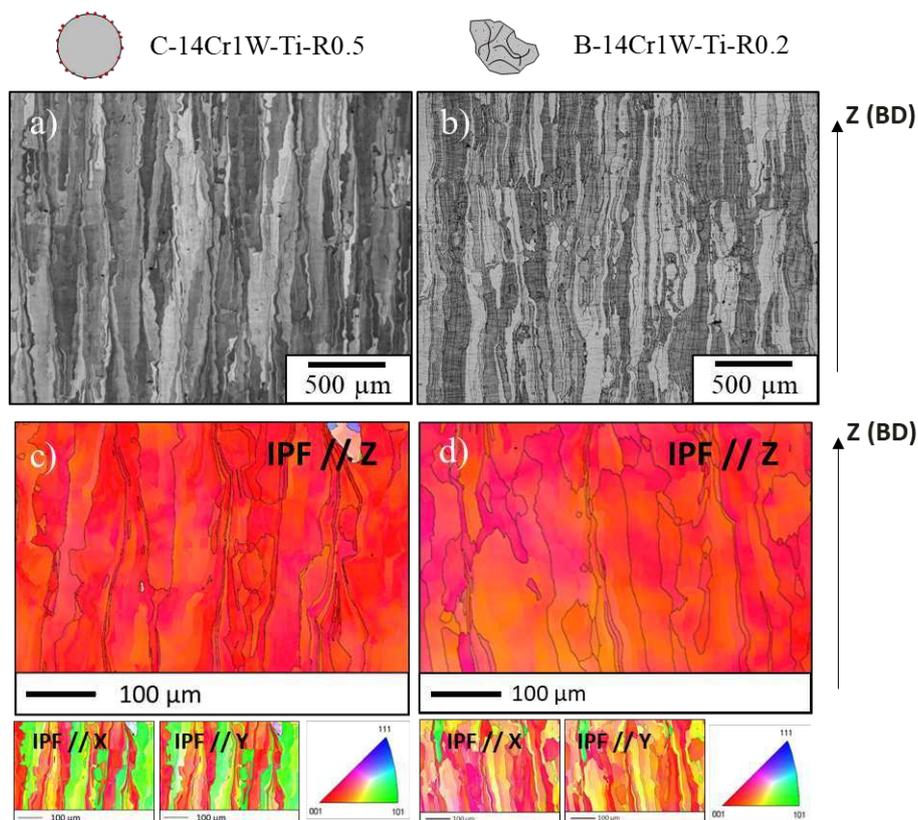


Figure III-8 : Observations de la microstructure dans des coupes longitudinales des matériaux ODS (a), (c) **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** et (b), (d) **B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM** au (a), (b) microscope optique et par (c), (d) cartographies EBSD IPF (grossissement $\times 200$).

Malgré les paramètres laser différents, la microstructure de solidification obtenue avec la poudre ODS composite est très semblable à celle obtenue avec la poudre ODS co-broyée, tant sur la morphologie que sur la taille des grains. Les aciers ODS présentent tous deux une forte texture cristallographique $\langle 100 \rangle // \text{BD}$. Cependant, l'acier ODS consolidé avec la poudre composite présente des désorientations plus importantes entre les grains. Par ailleurs, les grains de ces matériaux sont constitués de nombreux sous-joints de grains à faible désorientation (figures en Annexe 1). Les dimensions des bains de fusion des deux aciers ODS sont données dans le Tableau III-1 et comparées à celles des aciers non renforcés.

Matériaux	A-14Cr1W-NR-SLM	A-14Cr1W-Ti-NR-SLM	C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM	B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM
Largeur (μm)	109 ± 6.5	161 ± 17	208 ± 14.7	206 ± 10.2
Profondeur (μm)	140 ± 5.7	49 ± 5.7	53 ± 2.6	69 ± 4.1

Tableau III-1 : Dimensions (largeur et profondeur) des bains de fusion des matériaux SLM

Les dimensions et la morphologie des bains de fusion des deux aciers ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM** et **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** sont donc relativement semblables, avec une profondeur un peu plus importante pour la poudre co-broyée. Ceci peut donc expliquer les

microstructures très similaires obtenues. On verra dans la section suivante que ces deux matériaux présentent des phases grossières qui sont aussi très semblables.

III.1.3 Caractérisations des phases grossières dans les aciers ODS

Contrairement à ce que l'on peut observer dans les aciers ODS conventionnels, on n'observe que peu de phases semblables à des carbures ou oxydes localisés aux joints de grains. Un exemple des phases grossières présentes dans les aciers ODS **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM** est montré dans la Figure III-9a et la Figure III-9b respectivement.

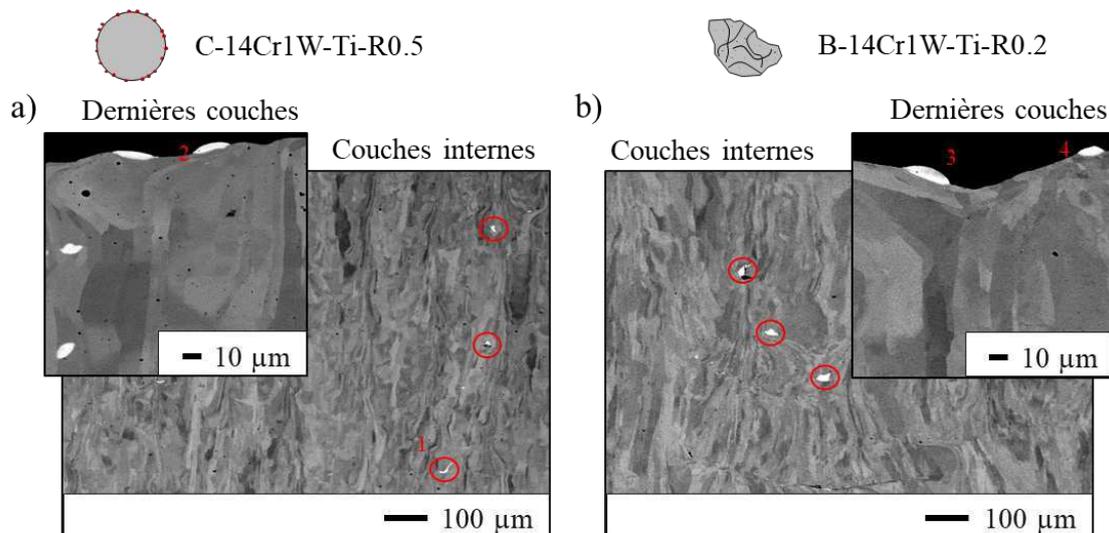


Figure III-9 : Images MEB-BSE des échantillons ODS (a) **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** et (b) **B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM**. Les cercles rouges entourent les phases grossières riches en yttrium à l'intérieur des pièces et les numéros rouges identifient les particules analysées par EDS.

Spectre sur la particule n°	Y (%)	Ti (%)	O (%)	Fe (%)	Cr (%)	C (%)	Al (%)
1	89.05	3.37	4.01	2.45	1.11	0	0
2	93.14	1.04	3.8	1.16	0	0.86	0
3	87.78	5.65	4.49	1.3	0.36	0	1.01
4	87.09	5.08	4.15	1.81	1.31	0	0.55

Tableau III-2 : Résultats des analyses EDS sur les phases grossières identifiées dans la Figure III-9.

Dans les deux matériaux ODS, ces phases grossières ont une taille de 5 à 30 µm environ et les analyses EDS sur ces phases, résumées dans le Tableau III-2, montrent qu'elles sont majoritairement composées d'yttrium. Ces phases riches en yttrium se retrouvent souvent au-dessus de la dernière couche solidifiée sur le haut de l'échantillon, comme le montre la Figure III-9a et la Figure III-9b, bien que l'on en retrouve plusieurs piégées à l'intérieur des pièces. Ces phases pourraient se former par agglomération de l'yttrium lors de la fusion puis par flottaison au-dessus du bain liquide, comme cela se produit lors des procédés de coulée [11].

Ces phases possèdent une mauvaise mouillabilité avec la matrice d'acier comme le montre l'image MEB obtenue en électrons secondaires à plus fort grossissement de la Figure III-10.

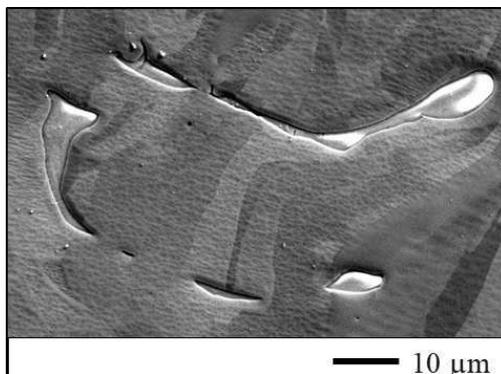


Figure III-10 : Image MEB-SE de phases grossières riches en yttrium dans l'échantillon ODS C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM

Ces phases potentiellement nocives sont présentes dans les deux matériaux ODS, mais en plus grand nombre dans l'acier renforcé avec 0.5% Y_2O_3 , issu de la poudre composite. Elles s'apparentent à des phases de laitiers puisqu'elles sont pauvres en fer, contiennent de l'oxygène, beaucoup d'yttrium, et flottent à la surface du bain liquide. Dans la suite, on fera référence à ces phases grossières comme des inclusions riches en yttrium.

III.1.4 Conclusion partielle

Les propriétés de la poudre, telles que sa taille, sa forme, sa morphologie de surface, son taux de porosité interne et sa composition chimique sont connues pour avoir un fort impact sur les procédés de LAM [5], [12]. En particulier, la composition chimique détermine aussi d'autres paramètres clés, telles que l'absorptivité du laser, les tensions de surface ou la mouillabilité avec le substrat. Mélanger deux poudres de nature différentes peut donc considérablement affecter le procédé.

Tout d'abord, la taille de la poudre influence fortement la gamme de paramètres laser adéquats pour obtenir des densités de pièces suffisantes comme le montre la Figure III-1. Obtenir des densités élevées avec la poudre ODS co-broyée nécessite une VED importante ($> 500 \text{ J/mm}^3$) et en particulier un ratio $\frac{P_{Laser}}{V_{Laser}}$ élevé (> 0.55). Les poudres atomisées et composites ODS permettent d'atteindre des densités clairement plus élevées après SLM, à de plus faibles VED ($< 150 \text{ J/mm}^3$) et ratio $\frac{P_{Laser}}{V_{Laser}}$ (~ 0.22).

Malgré des paramètres laser et un mécanisme d'apport des renforts différents, la microstructure de solidification obtenue avec la poudre ODS composite est très semblable à celle obtenue avec la poudre co-broyée (Figure III-8). Ces deux poudres à la composition chimique très proche conduisent en revanche à une microstructure relativement différente de celle obtenue avec la poudre d'acier non renforcée A-14Cr1W-NR (Figure III-5a et Figure

III-5b), consolidée avec les mêmes paramètres que la poudre ODS composite **C-14Cr1W-Ti-R0.5**. Ceci semble être dû à la différence de composition chimique entre ces poudres qui modifie les morphologies des bains de fusion. Les aciers ODS, avec des bains d'une forme plus aplatie, sont ainsi constitués de grains plus longs et plus fins que ceux obtenus pour l'acier non renforcé.

Enfin, les observations réalisées dans cette étude semblent montrer qu'une solution liquide homogène n'est pas atteinte par SLM. L'yttrium a une très faible solubilité dans le fer, même à haute température [13], ce sont des éléments non miscibles. Un système non miscible est thermodynamiquement conduit à se séparer en phases distinctes. Des méthodes ou procédés hors équilibre, tels que la mécano-synthèse peuvent permettre la rétention d'un système non-miscible sous une seule phase en solution solide. Les procédés conventionnels de fonte sont connus pour ne pas être adaptés à la fabrication d'aciers ODS. Dans ces aciers on note une agglomération et la coalescence forte des oxydes d'yttrium, donnant une distribution inhomogène avec la présence de phases grossières [11]. Lors des procédés LAM, si les particules Y_2O_3 sont fondues, il peut en résulter la formation d'une solution solide liquide qui serait figée lors de la solidification rapide inhérente à ces procédés. Cependant, aussi bien avec la poudre ODS co-broyée, dans laquelle l'yttrium est déjà incorporé en solution solide, qu'avec la poudre ODS composite, des inclusions riches en yttrium sont présentes à l'intérieur et à la surface des pièces (Figure III-9). Le même type de phases a pu être observé dans d'autres études [3], [14], [15]. Leur forme allongée suggère que le mécanisme de formation de ces inclusions est le même pour les deux poudres ODS. Cela pose donc la question du devenir des particules satellites Y_2O_3 dans la poudre composite lors de la fusion laser, et de savoir si celles-ci seraient fondues ou non avant que l'yttrium ne forme ce type de phase. Les analyses EDX sur ces phases fournies dans le Tableau III-2 montre un écart à la stœchiométrie de l' Y_2O_3 (~ 90 %wt en Y et ~ 4 %wt en O contre 79 %wt en Y et 21 %wt en O pour l' Y_2O_3). D'autres éléments d'alliages comme le titane sont aussi présents en proportion enrichie par rapport à la matrice (1 à 5 %wt). D'après une simulation de dynamique moléculaire réalisée par Alvarez et al., l' Y_2O_3 peut perdre sa stœchiométrie à partir de 1500 K, jusqu'à 15 % en perte d'oxygène à hautes températures [16]. Ghayoor et al. indiquent que la perte en oxygène peut conduire à une chute du point de fusion sur le diagramme Y-O. Le point de fusion de l' Y_2O_3 (2430 °C) pourrait passer en dessous de la température maximale prédite dans un acier inoxydable austénitique en SLM (2200 °C) [3]. Ceci, combiné à l'important rapport surface sur volume des nanoparticules, pourrait permettre la fonte et la dispersion de l'Y et l'O dans le bain fondu, ce qui expliquerait la forte similarité de ces phases entre la poudre composite et la poudre co-broyée.

Il existe une différence de densité entre l' Y_2O_3 (5.01 g/cm³) et l'acier Fe-14Cr-1W (~ 7.8 g/cm³). Bien qu'ayant une stœchiométrie différente de l' Y_2O_3 , certaines de ces inclusions riches en yttrium, et qui se solidifient avant la matrice, peuvent migrer à la surface du bain liquide à cause de la poussée d'Archimède causée par la différence de densité avec la matrice. Elles peuvent aussi être repoussées par l'avancé du front de solidification. Comme le montre la Figure III-9, quelques-unes de ces phases peuvent rester piégées à l'intérieur de la pièce. Il a été montré

que l' Y_2O_3 a une mauvaise mouillabilité avec l'acier (angle de contact sur un acier Fe-Cr mesuré à 110°) [11]. Ces phases peuvent ainsi déstabiliser le bain liquide en augmentant la tension de surface localement et favorisant l'effet balling [3]. De plus, elles peuvent empêcher la bonne liaison entre deux couches solidifiées du fait de leur mauvaise mouillabilité avec le bain liquide. Ces inclusions peuvent donc détériorer la densité et la qualité des pièces, en plus des propriétés mécaniques comme Vasquez et al. ont pu l'observer [1].

Le Tableau III-3 montre aussi une perte notable de l'yttrium après SLM dans le matériau ODS **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** (de 0.29 % dans la poudre à 0.05 % dans la pièce). L'analyse chimique des autres éléments majeurs n'a pas montré de grande différence entre les poudres (Tableau II-1) et les pièces consolidées correspondantes. Les teneurs en yttrium et oxygène dans les poudres sont aussi rappelées dans le Tableau III-3.

Eléments	Pièce SLM					Poudre	
	N	C	Ti	Y	O	Y	O
A-14Cr1W-NR-SLM	0,004	0,007	< 0,15	NA	0,16	NA	0,093
A-14Cr1W-Ti-NR-SLM	0,004	0,008	0,15	NA	0,059	NA	0,061
C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM	0,004	0,009	0,14	0,05	0,068	0,29	0,21
B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM	NA	0,018	0,16	0,12	0,17	0,146	0,117

Tableau III-3 : Résultats des analyses de compositions chimiques réalisées sur les échantillons après consolidation par SLM des différentes poudres. NA = non analysé.

Compte tenu des teneurs d'yttrium mesurées dans les pièces SLM, il ne reste de toute façon que peu d'yttrium pour la formation de nanoparticules dans le matériau **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**. Kini a effectué les mêmes constatations avec le même type de poudre composite [15]. La teneur en yttrium a été mesurée avant et après LMD pour des compositions de poudre allant de 0,5 % à 5 % en Y_2O_3 , elle varie entre 0,05 % à 0,11 % dans la pièce. Les pertes en yttrium sont un peu moindres qu'en SLM mais cela reste très pénalisant (0,15 % dans la pièce contre 0,5 % dans la poudre initiale). Aucun mécanisme n'a à ce jour été identifié pour expliquer cette perte. Des particules d'yttrium pourraient être projetées sous forme d'éjectas pendant le SLM, ou une majeure partie des inclusions riches en yttrium formées pourraient être repoussées vers les extrémités de la pièce, avant de s'en désolidariser. Cependant, l'analyse chimique réalisée sur le matériau ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM** montre que beaucoup moins d'yttrium est perdu si la poudre est co-broyée (de 0,146 % dans la poudre à 0,12 % dans la pièce). Ceci pourrait indiquer que l' Y_2O_3 est plutôt perdu par projection ou évaporation lors du passage laser.

Le passage par une étape de fusion en fabrication additive n'est donc pas favorable à la rétention de l'yttrium de manière homogène dans un matériau ODS consolidé, même avec les vitesses de solidification très élevées des procédés LAM (en particulier SLM). Des caractérisations complémentaires, qui montrent une faible fraction de phases nanométriques, seront présentées dans le chapitre suivant. Il apparaît que des techniques de fabrication

permettant d'éviter la fusion du matériau et de rester en phase solide faciliteraient la rétention de l'yttrium de manière fine et homogène. En ce sens, le procédé Cold spray s'apparente donc d'avantage à la fabrication conventionnelle d'aciers ODS, tout en apportant de nouvelles libertés de fabrication qui se rapprochent de plus en plus de celles des procédés LAM.

III.2 Caractérisation microstructurale des aciers ODS obtenus par Cold spray

Cette partie présente les caractérisations microstructurales des aciers ODS et non renforcés obtenus par Cold spray, de l'échelle macroscopique à l'échelle du micron. Leur fabricabilité est évaluée à partir de l'intégrité des dépôts, de l'épaisseur atteinte après projection, et par la quantité de défauts macroscopiques présents dans les pièces (porosités principalement). La morphologie, la taille et la texture des grains sont ensuite caractérisées principalement par des analyses EBSD sur les dépôts bruts et recuits. Les phases grossières de l'acier ODS sont observées au MEB.

Les dépôts issus des poudres ODS composites et STARS, respectivement **C-14Cr1W-Ti-R0.5** et **S-14Cr2W-YTi-0.1/0.2O**, ont été peu caractérisés et ne sont pas présentés dans cette partie. L'intérêt de ces poudres en Cold spray s'est avéré moindre pour la fabrication d'aciers ODS. Leurs caractéristiques sont probablement très proches de celles des dépôts issus de la poudre non renforcée **A-14Cr2W-NR**. Quelques images des dépôts cold spray avec ces poudres sont données dans l'Annexe 1. Seuls les résultats sur les poudres **A-14Cr2W-NR** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2** seront présentés en détail. Certaines caractéristiques microstructurales des aciers ODS obtenus par Cold spray seront comparées à un acier ODS conventionnel obtenu par CIC à partir de la poudre **B-14Cr1W-Ti-R0.2**. Le schéma présenté en Figure III-11 rappelle l'origine de tous les matériaux étudiés dans cette section. Des exemples de dépôts obtenus à partir des poudres sont montrés.

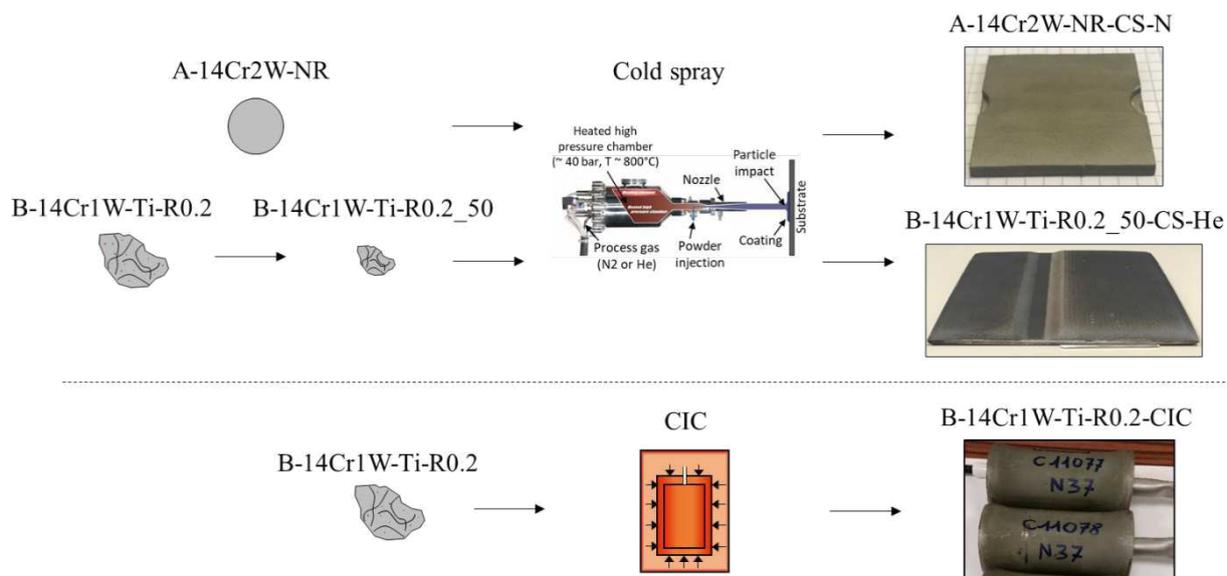


Figure III-11 : Illustration rappelant les poudres ODS consolidés par cold spray et CIC, et montrant les différents matériaux obtenus. Pour le cold spray, seules des poudres au diamètre inférieur à 50 microns ont été utilisées.

III.2.1 Fabricabilité des aciers ODS par cold spray

L'intégrité des dépôts est dans un premier temps évaluée à partir de la qualité d'adhésion avec le substrat, de l'épaisseur atteinte et de la quantité de défauts macroscopiques présents (surtout le taux de porosité). Le but est de déterminer si un matériau dense peut être obtenu facilement à partir des différentes poudres, ainsi que d'identifier une gamme de paramètres permettant d'obtenir des dépôts convenables pour des caractérisations plus fines.

III.2.1.1 Influence de la poudre sur la densité et l'épaisseur des dépôts

Les poudres facilement projetables en Cold spray sont généralement des matériaux ductiles, dont la taille des particules est comprise entre 15 et 50 μm , comme expliqué dans le chapitre 1. Bien que de faible taille, ce qui peut entraîner des problèmes de coulabilité, la poudre non renforcée **A-14Cr2W-NR** rentre dans cette catégorie de matériaux généralement projetable en Cold spray. En revanche, la poudre co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.2** cumule plusieurs inconvénients pour ce procédé. La dureté élevée des particules de poudre (non mesurée dans ces travaux) due à l'intense déformation subie pendant la mécano-synthèse n'est pas favorable aux mécanismes d'adhésion décrits dans le chapitre 1. De plus, la taille très grossière des particules de poudre co-broyée rend celle-ci particulièrement inadaptée à la projection Cold spray. Il a donc été indispensable de tamiser cette poudre avec un tamis fin ($< 50 \mu\text{m}$) pour déposer ce matériau. La poudre ODS co-broyée utilisée en Cold spray est donc dénommée **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50**. Néanmoins, la forme irrégulière et aplatie des particules de poudre co-broyée peut être favorable pour la projection et permettre à la poudre d'atteindre une énergie cinétique de rotation supplémentaire pendant la projection par le gaz vecteur. Cela peut devenir

un avantage par rapport à une poudre sphérique. Ce phénomène n'a cependant été que peu étudié et n'est qu'une hypothèse parfois avancée dans la littérature.

La présence d'une interface entre deux matériaux différents de seulement quelques millimètres d'épaisseur rend difficile les mesures de densités par la méthode de la poussée d'Archimède. L'intégrité des dépôts a uniquement été évaluée par observations visuelles, ou au microscope optique et électronique. La Figure III-12 montre des images au microscope optique de dépôts bruts, projetés avec les poudres **A-14Cr2W-NR** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50**. Ces deux projections ne sont pas parfaitement équivalentes car effectuées dans deux laboratoires différents (EDF – Les Renardières et CEA le Ripault). Cependant les équipements cold spray sont semblables et les paramètres de projection relativement proches, notamment le gaz vecteur (N₂). Ces projections sont donc comparables.

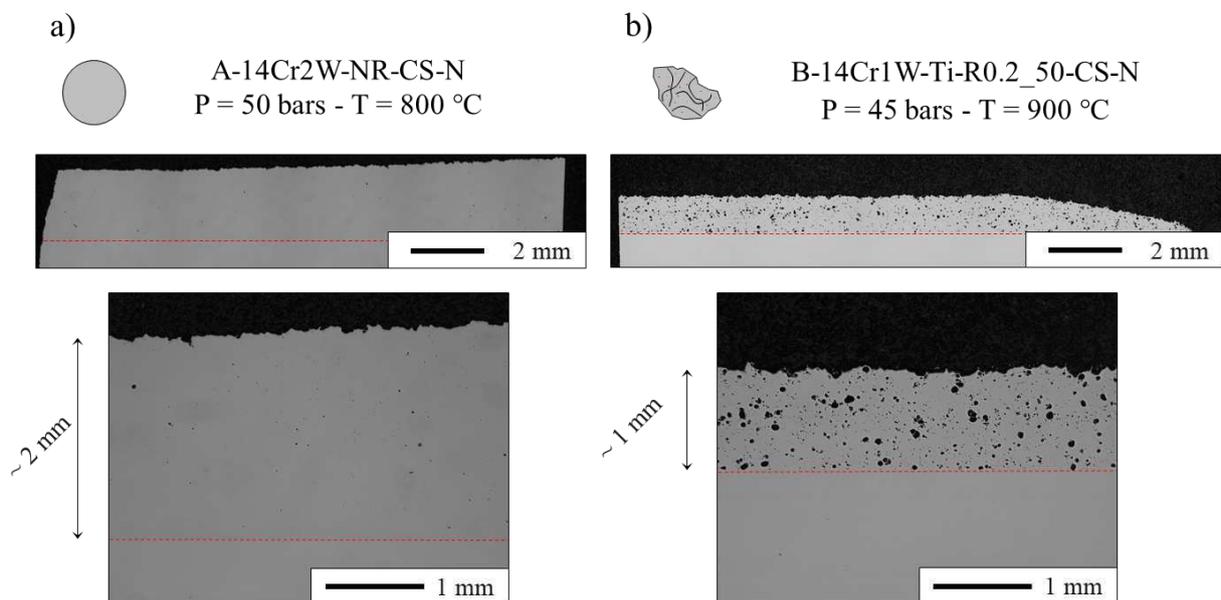


Figure III-12 : Images au microscope optique des dépôts obtenus à partir des poudres (a) non renforcée **A-14Cr2W-NR** et (b) ODS co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50** projetées au N₂. Les lignes en pointillés rouges délimitent l'interface dépôt – substrat.

Pour les deux dépôts, les épaisseurs visées ont été atteintes sans problèmes (7 passes pour le dépôt avec la poudre **A-14Cr2W-NR** et 2 passes avec la poudre **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50**). Toutefois, le dépôt projeté avec la poudre ODS co-broyée contient beaucoup plus de porosités que le dépôt projeté avec la poudre non renforcée. Ceci est sans nul doute dû à la dureté plus élevée de la poudre co-broyée qui nécessite alors des vitesses d'impact plus importantes pour déformer la poudre et favoriser les mécanismes de mise en place des liaisons.

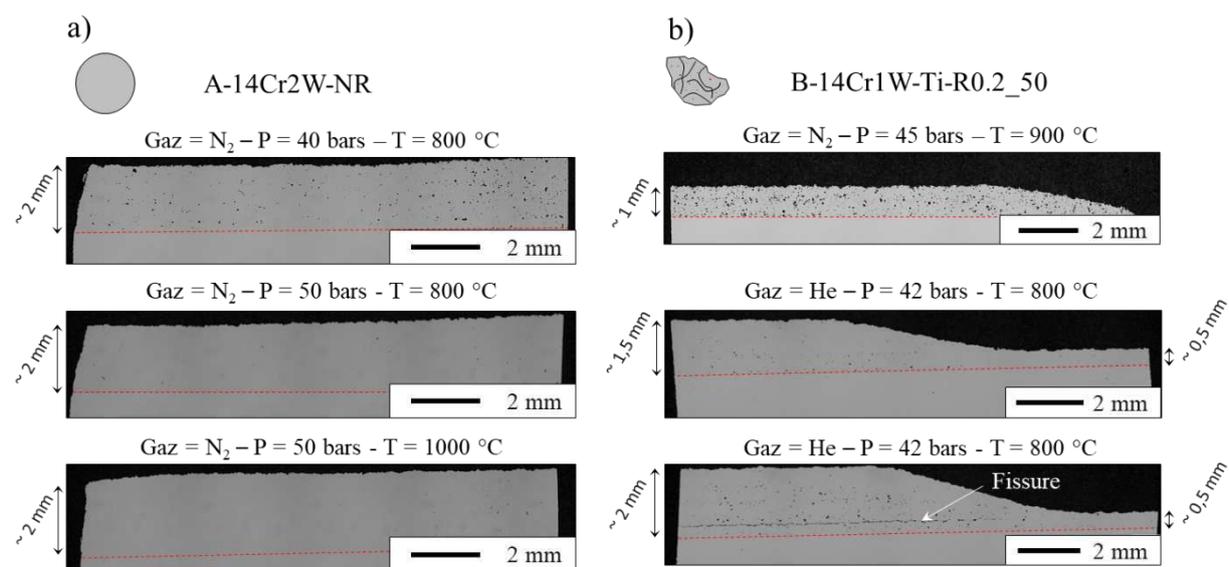
La poudre co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50** est moins favorable que la poudre classique non renforcée **A-14Cr2W-NR** pour la projection cold spray. Néanmoins, malgré un taux de porosité non négligeable, une épaisseur relativement conséquente a pu être atteinte avec la poudre ODS co-broyée. Une optimisation des paramètres de projections a été réalisée pour améliorer la qualité du dépôt d'acier ODS.

III.2.1.2 Influence des paramètres de projection sur la densité et l'épaisseur des dépôts

De la même manière que pour le procédé SLM, le but ici n'est pas d'effectuer une étude paramétrique complète. L'objectif est de déterminer une gamme de paramètres de projection permettant d'obtenir des dépôts relativement épais (~ 2 mm) et denses, ainsi que d'identifier les principales évolutions de ces deux caractéristiques en fonction des paramètres et de la poudre.

Comme décrit dans le chapitre 1, une augmentation de la température et de la pression du gaz vecteur augmente la vitesse d'impact des particules sur le substrat, ce qui induit une déformation plus importante de la poudre et augmente généralement les chances d'adhésion. De la même manière, utiliser de l'hélium plutôt que du N_2 en tant que gaz vecteur augmente la vitesse d'impact des particules à pression et température constantes car l'hélium est plus léger et plus facile à accélérer. Néanmoins, une vitesse d'impact trop élevée peut entraîner l'érosion de la cible ou encore induire d'importantes contraintes résiduelles qui limiteront l'épaisseur du dépôt avant délamination ou l'apparition de fissures. La poudre ODS co-broyée étant particulièrement dure comparée à d'autres matériaux projetés en Cold spray, on utilisera des paramètres de projection proches des limites des machines actuelles. Pour des raisons techniques, il est en effet peu recommandé de monter au-dessus de $800\text{ }^\circ\text{C}$ – 45 bars avec de l'hélium comme gaz de projection.

La Figure III-13 montre des images au microscope optique de dépôts bruts, projetés avec les poudres **A-14Cr2W-NR** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50**, avec différents paramètres de projection. Pour le dépôt **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**, trois épaisseurs différentes ont été projetées sur le substrat : une zone de 2 mm d'épaisseur sur 6 cm de large, une zone de 1,5 mm d'épaisseur sur 3 cm de large, et une zone de 0,5 mm d'épaisseur sur 1 cm de large.



D'une manière générale, les images de la Figure III-13 montrent que des paramètres menant à une plus haute vitesse d'impact améliorent la densité des dépôts. En effet, pour la poudre **A-14Cr2W-NR**, une augmentation de la pression ou de la température du gaz de projection diminue le taux de porosité dans les dépôts. L'utilisation de l'hélium comme gaz vecteur pour la poudre **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50** augmente fortement la densité du dépôt par rapport au N₂. Par ailleurs, les épaisseurs visées ont été atteintes pour tous les dépôts.

L'épaisseur projetée sur le dépôt **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50** semble avoir une influence sur le taux de porosités et l'apparition de fissures. Pour une épaisseur de 0,5 mm (1 passe), le dépôt apparaît très dense et sans fissures. Pour une épaisseur de 1,5 mm (3 passes), la dernière couche du dépôt est très dense, et les couches internes font apparaître quelques porosités et une très légère amorce de fissure à environ ~ 300 µm de l'interface. Enfin, pour une épaisseur de 2 mm, les effets semblent les mêmes qu'à 1,5 mm d'épaisseur mais plus marqués. En effet, les premières couches contiennent plus de porosités et certaines semblent interconnectées par l'apparition d'une fissure à environ 300 µm de l'interface. Le dépôt reste néanmoins relativement dense et aucune délamination n'a été observée. L'apparition de porosités et de fissures dans les premières couches déposées sont probablement dues aux contraintes résiduelles croissantes avec l'épaisseur du dépôt.

Ainsi, des dépôts de bonne qualité ont été obtenus avec chaque poudre à une cadence relativement élevée (~ 5 min de projection pour un dépôt sur une zone d'environ 15 cm × 5 cm × 2 mm). Dans la suite, les dépôts caractérisés sont le dépôt **A-14Cr2W-NR-CS-N** projeté à 50 bars et 800 °C et le dépôt **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** projeté à 42 bars et 800 °C. Les dépôts Cold spray sont généralement traités thermiquement pour obtenir la microstructure souhaitée ou pour réduire les contraintes résiduelles. Pour les aciers ODS, un traitement thermique est nécessaire pour induire la précipitation des nano-oxydes. On effectuera souvent dans la suite un recuit à 1100 °C pendant 30 min sur les dépôts obtenus.

III.2.1.3 Influence d'un recuit à 1100 °C sur l'intégrité du dépôt

Dans cette section l'effet de recuit à 1100 °C pendant 30 min sur les dépôts est étudié pour s'assurer que celui-ci ne dégrade pas leur intégrité. Le recuit est effectué sur des échantillons prélevés sur les dépôts **A-14Cr2W-NR-CS-N**, projeté à 50 bars et 800 °C, et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**, projeté à 42 bars et 800 °C, d'épaisseur 2 mm. La Figure III-14 montre des images MEB-SE de ces dépôts bruts de projection et recuits. Après le recuit les languettes de dépôt découpées ont subi une légère flexion.

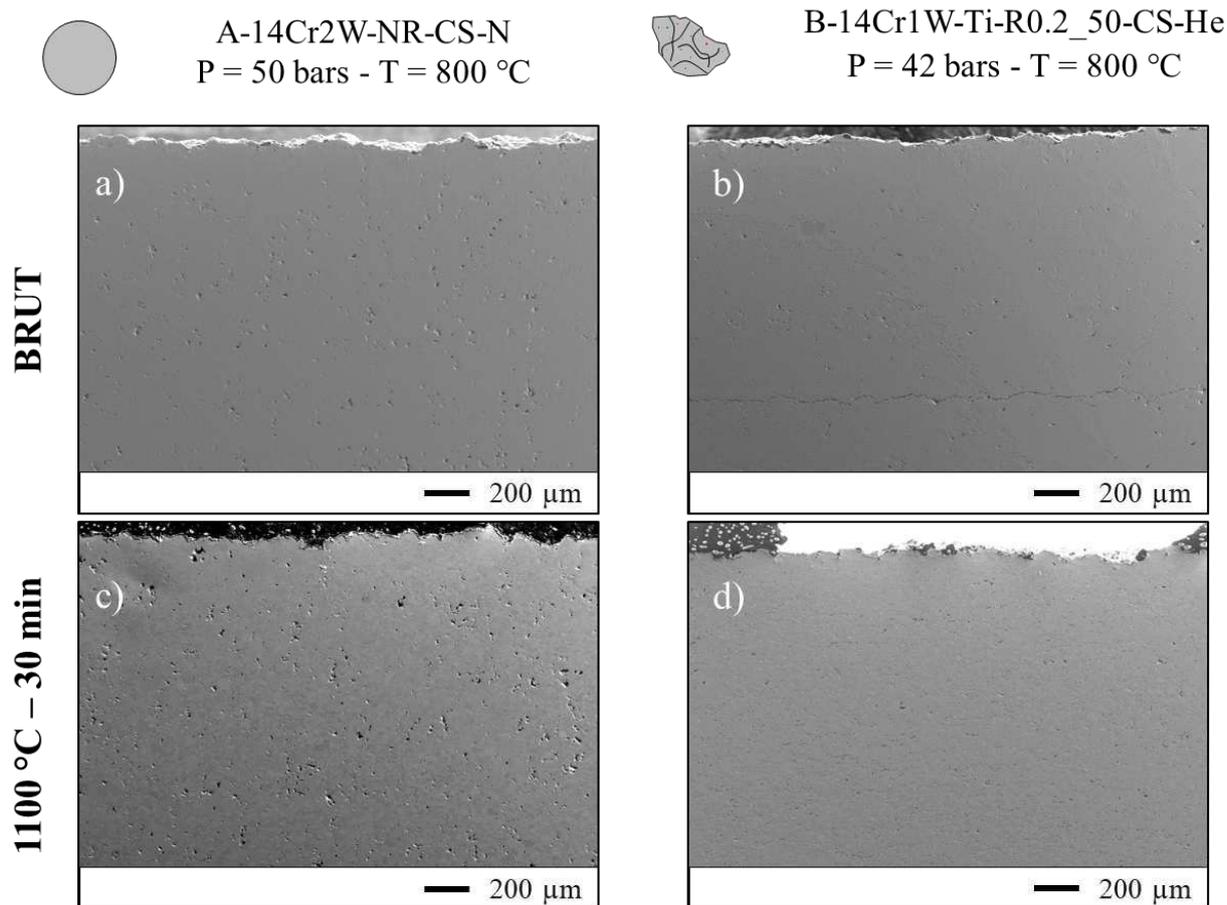


Figure III-14 : Images MEB-SE des dépôts (a), (b) bruts de projection et (c), (d) après un recuit à 1100 °C pendant 30 min, obtenus à partir des poudres non renforcée **A-14Cr2W-NR** et ODS co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50**.

Après le recuit, aucune délamination des dépôts n'a été observée. De même, aucune propagation de fissures ou l'apparition de fissures supplémentaires suffisamment importante pour être décelée n'a été observée. Le recuit semble en revanche avoir un léger effet sur la porosité des dépôts. Sans forcément augmenter significativement le taux de porosité, les cavités apparaissent un peu plus volumineuses et en moins grand nombre après un recuit. Ceci est particulièrement visible pour le dépôt **A-14Cr2W-NR-CS-N**. Un mécanisme parfois avancé dans la littérature pour expliquer ce phénomène est la coalescence des porosités [17], [18]. Celles-ci se situent à la jonction des particules de poudres dans le dépôt brut. Après une éventuelle recristallisation lors d'un recuit, les porosités se retrouvent donc entre des joints de grains. Ces chemins de diffusion accélérés peuvent ainsi conduire à la coalescence de celles-ci lors d'un traitement thermique.

Des cartographies de dureté ont été effectuées sur les dépôts bruts et recuit. Le Tableau III-4 présente les valeurs de dureté moyennes obtenues au sein des dépôts, ainsi que sur l'acier ODS conventionnel obtenu par CIC. Aucune évolution particulière de la microdureté n'a été observée en fonction de l'épaisseur du dépôt.

	A-14Cr2W-NR-CS-N	B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He	B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC
Dépôt brut	307 ± 3 HV0,1	651 ± 3 HV0,1	-
Dépôt recuit	149 ± 11 HV0,1	266 ± 3 HV0,1	327 ± 5 HV0,1

Tableau III-4 : Valeurs de dureté HV0,1 moyennes obtenues pour les différents matériaux.

Les dépôts bruts ont une dureté élevée, comme on pouvait l'attendre en raison de la forte déformation des poudres. La dureté du dépôt **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** est excessivement élevée (650 HV0,1) en raison de l'importante déformation de la poudre introduite pendant le co-broyage en plus de la projection Cold spray. Un recuit à 1100 °C pendant 30 min, permet de réduire d'au moins un facteur deux ces duretés. Après recuit, le dépôt ODS a une dureté de 266 HV0,1, ce qui est plus faible que la dureté de l'acier ODS conventionnel obtenu par CIC à partir de la même poudre non tamisée.

Ainsi, la nécessité d'un recuit pour adoucir le dépôt et éviter la propagation ou l'apparition de fissures apparaît indispensable. Des traitements thermiques plus judicieux que celui utilisé ici peuvent probablement être trouvés pour mieux gérer les contraintes résiduelles. Toutefois, l'idée de cette étude et des prochaines sections est de comparer la microstructure de l'acier ODS obtenu par Cold spray à celle d'un acier ODS conventionnel. Un traitement proche de ceux effectués pour les procédés conventionnels a donc été réalisé.

III.2.2 Caractérisations des grains

Dans cette section, la morphologie, la taille et la texture des grains des différents dépôts sont caractérisées avant et après un recuit. La microstructure à l'interface des dépôts avec leur substrat est aussi observée. La recristallisation après recuit de l'acier ODS obtenu par Cold spray est étudiée et comparée à la microstructure de l'acier conventionnel obtenu par CIC. Le but est de déterminer l'influence de la poudre et du procédé sur la microstructure du matériau et d'analyser les différences avec les aciers ODS conventionnels. Cela permet par ailleurs d'obtenir une première appréciation de la microstructure des matériaux.

III.2.2.1 Influence de la poudre sur la microstructure brute de projection

Dans un premier temps, on étudie l'effet de la déformation induite par la projection Cold spray sur la microstructure des poudres. On s'intéressera pour cela aux dépôts avec une bonne densité et d'épaisseur 2 mm : le dépôt **A-14Cr2W-NR-CS-N**, projeté à 50 bars et 800 °C, et le dépôt **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**, projeté à 42 bars et 800 °C.

Dépôts

La Figure III-15a et Figure III-15b montrent une cartographie EBSD ou image MEB de la microstructure des échantillons bruts de projection **A-14Cr2W-NR-CS-N** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** respectivement.

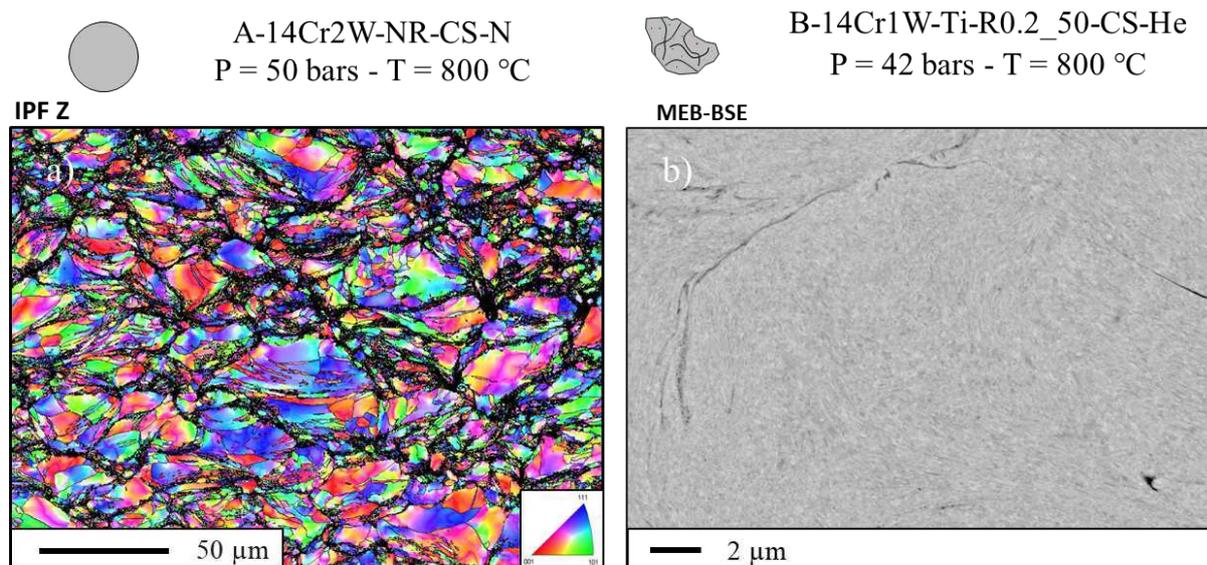


Figure III-15 : Cartographies EBSD IPF (grossissement $\times 500$ et $\times 750$) dans des coupes longitudinales des dépôts bruts de projection, obtenus à partir des poudres non renforcée (a) **A-14Cr2W-NR** et (b) ODS co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.5_50**.

L'IPF du dépôt **A-14Cr2W-NR-CS-N** brut présentée en Figure III-15a montre que les particules de poudres sont extrêmement déformées par rapport à la microstructure initiale classique de poudres atomisées, montrée sur la Figure I-7c. En effet, les particules de poudres distinguables semblent aplaties et ont perdu leur sphéricité. De fortes désorientations cristallographiques au sein des grains sont introduites du fait de la déformation, faisant parfois apparaître des bandes qui pourraient s'apparenter à des bandes de cisaillement. Enfin, l'intense déformation Cold spray produit une structure « cœur – coquille ». Le bord des particules de poudre et les jonctions entre celles-ci sont les zones les plus déformées et ne sont pas indexées par l'analyse EBSD, alors que le cœur des particules de poudre, moins déformé qu'aux extrémités, est indexé en EBSD. L'image MEB-BSE du dépôt **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** brut présentée en Figure III-15b montre que les particules de poudre ODS co-broyées sont encore plus déformées que la poudre **A-14Cr2W-NR**. Quasiment aucun point n'a été indexé par l'analyse EBSD, malgré une résolution légèrement plus élevée. La microstructure initiale des poudres ODS co-broyées, dont un exemple est montré sur la Figure I-7d, est déjà extrêmement déformée et les grains sont généralement difficiles à observer, en particulier par EBSD. Il est donc difficile de visualiser ou de quantifier un excès de déformation introduit par le procédé Cold Spray sur cette poudre. Toutefois, la microstructure brute de déposition apparaît composée de nano-grains ultrafins semblables à ceux observés dans les poudres co-broyées.

Ces microstructures extrêmement déformées sont la cause des duretés élevées des dépôts bruts de projection. Par ailleurs, la différence de déformation entre le dépôt **A-14Cr2W-NR-CS-N** et le dépôt **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** explique aussi l'écart significatif de dureté entre ces deux matériaux.

Interfaces

La Figure III-16a et la Figure III-16b montrent des cartographies EBSD de l'interface entre les dépôts bruts de projection (**A-14Cr2W-NR-CS-N** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**) et le substrat en 304L. Les conditions d'acquisitions sont identiques.

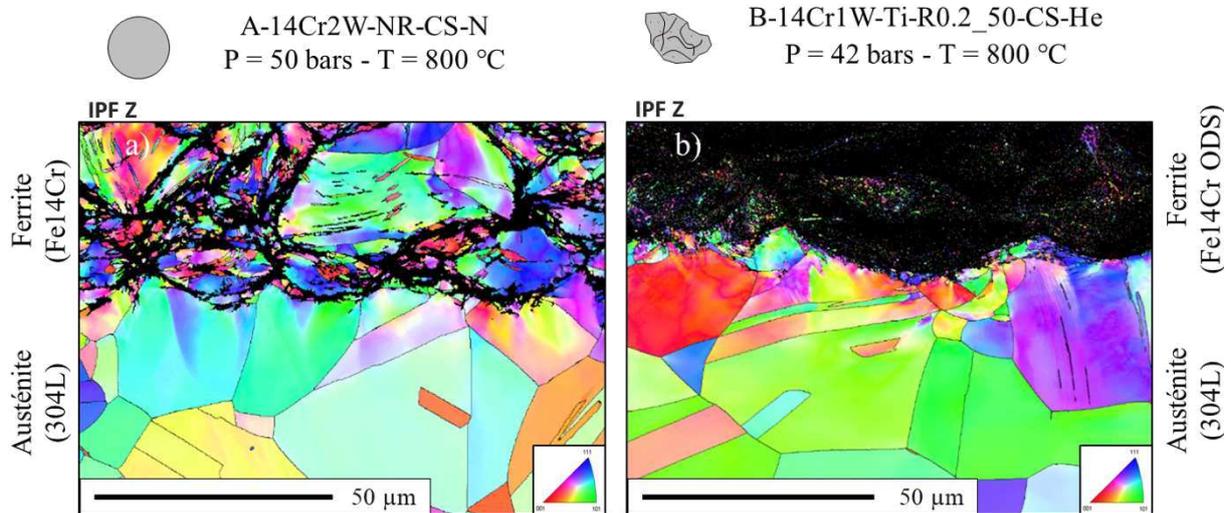


Figure III-16 : Cartographies EBSD IPF (grossissement $\times 1000$) dans des coupes longitudinales de l'interface des dépôts bruts de projection, obtenues à partir des poudres non renforcée (a) **A-14Cr2W-NR** et (b) ODS co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.5_50**.

L'IPF à l'interface du dépôt **A-14Cr2W-NR-CS-N** brut présentée en Figure III-16a montre des résultats similaires à ceux de la Figure III-15a. A l'interface avec le substrat, on peut distinguer les « splats » formant un cratère dans l'acier austénitique 304L. Les grains de celui-ci proches de l'interface sont aussi fortement déformés, faisant ainsi apparaître des zones de désorientations cristallographiques sur la cartographie EBSD. L'IPF à l'interface du dépôt **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** brut présentée en Figure III-16b montre des résultats similaires dans le substrat. A cette résolution, il est aussi possible d'observer quelques grains sub-micrométriques de la poudre ODS co-broyée et projetée. Ceux-ci semblent faire apparaître une structure « cœur – coquille » comme pour l'acier non renforcé, ce qui laisse suggérer que la poudre ODS co-broyée est aussi déformée pendant le procédé. Pour les deux matériaux, la liaison entre substrat et dépôt est de bonne qualité et est conforme à ce qui est habituellement observé en cold spray. Enfin, des cartographies EDX montrent qu'il n'y a aucun mélange chimique à l'interface brute de projection.

Ainsi, les dépôts cold spray bruts de projection stockent une importante énergie liée à la déformation extrême des particules de poudre. Ceci peut entraîner des contraintes résiduelles qu'il est nécessaire de relaxer pour éviter l'apparition ou la propagation de fissures. De plus, cette microstructure déformée entraîne une dureté très élevée du dépôt, et celle-ci devra être abaissée par traitement thermique pour adoucir le matériau et obtenir la taille de microstructure désirée. Enfin, l'échauffement des grains de poudre ODS et du dépôt pendant la projection cold spray n'est sans doute pas suffisant pour permettre la précipitation complète des nano-oxydes. Ces

trois phénomènes (relaxation / restauration – recristallisation / précipitation) nécessitent des traitements thermiques dont les températures et durées optimales peuvent être différentes. Ils nécessitent des études à part entière. Dans cette thèse, on ne se préoccupera que d'obtenir une nano-précipitation complète avec un recuit classique des aciers ODS (1100 °C – 30 min), bien que ce traitement thermique ne soit pas forcément optimal pour traiter les problématiques de contraintes résiduelles ou de recristallisation. Dans la section suivante, on étudiera l'effet de ce recuit sur la microstructure des dépôts et sur leur interface avec le substrat.

III.2.2.2 Influence de la poudre sur la microstructure du dépôt après un recuit à 1100 °C

Un recuit de 30 minutes à 1100 °C a été réalisé sur les dépôts de 2 mm (**A-14Cr2W-NR-CS-N** projeté à 50 bars et 800 °C et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** projeté à 42 bars et 800 °C).

Dépôts

Les Figure III-17a et Figure III-17b montrent des cartographies EBSD de la microstructure des échantillons **A-14Cr2W-NR-CS-N** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**, après recuit. Les conditions d'acquisition ont été choisies pour observer une zone relativement large au sein des dépôts.

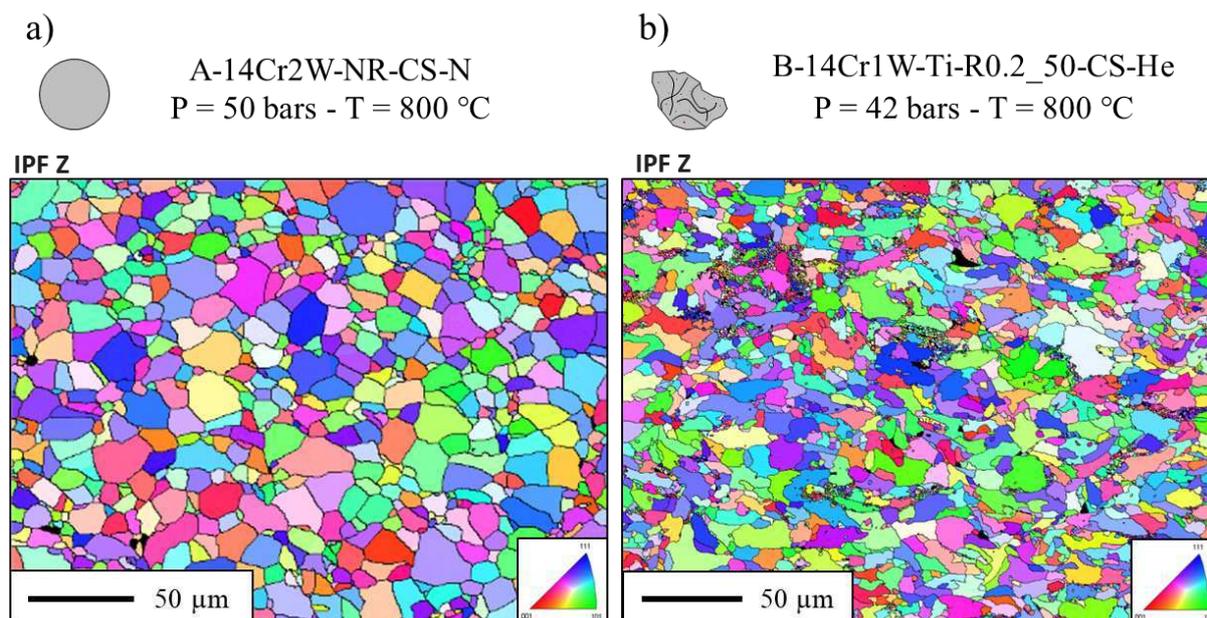


Figure III-17 : Cartographies EBSD IPF (grossissement $\times 400$) des dépôts recuits, obtenus à partir des poudres non renforcée (a) **A-14Cr2W-NR** et (b) ODS co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.5_50**.

L'IPF du dépôt **A-14Cr2W-NR-CS-N** recuit présentée en Figure III-17a montre que le matériau a complètement recristallisé par rapport à la microstructure brute de projection présentée sur la Figure III-15a. En effet, celui-ci est composé de grains équiaxes d'un diamètre

moyen de $15,28 \pm 0,42 \mu\text{m}$, et sans texture particulière. L'IPF du dépôt **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** recuit présentée en Figure III-17b montre aussi une microstructure recristallisée. Le diamètre moyen des grains équiaxes est de $9,73 \pm 0,35 \mu\text{m}$, et ceux-ci ne présentent aucune texture cristallographique. Néanmoins la microstructure de l'acier ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** apparaît plus hétérogène et plus fine que celle de l'acier non renforcé **A-14Cr2W-NR-CS-N** après recuit. Le Tableau III-5 résume la fraction surfacique occupée par différentes familles de grains, classées par taille.

Diamètre des grains (μm)	< 2	2 - 5	5 - 10	10 - 20	> 20
A-14Cr2W-NR-CS-N (Fraction surfacique, %)	0,2	3,9	21,4	52,3	22,1
B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He (Fraction surfacique, %)	6,9	12,3	34,6	41,9	3

Tableau III-5 : Classification des grains par taille et fraction surfacique correspondante dans les dépôts recuits non renforcé **A-14Cr2W-NR-CS-N** et ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.5_50-CS-He**.

En effet, l'acier ODS contient une part non négligeable de grains très fins ($< 2\mu\text{m}$), classique des aciers ODS conventionnels (très souvent observés après CIC de poudres ODS). Par ailleurs, ce matériau contient très peu de grains d'une taille supérieure à $20 \mu\text{m}$.

Interfaces

La Figure III-18a et Figure III-18b montrent des cartographies EBSD IPF de l'interface entre les dépôts recuits (**A-14Cr2W-NR-CS-N** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** respectivement) et le substrat en 304L. Les conditions d'acquisitions sont identiques. La Figure III-18c et la Figure III-18d montrent l'indexation des phases ferritique et austénitique relative à ces analyses EBSD.

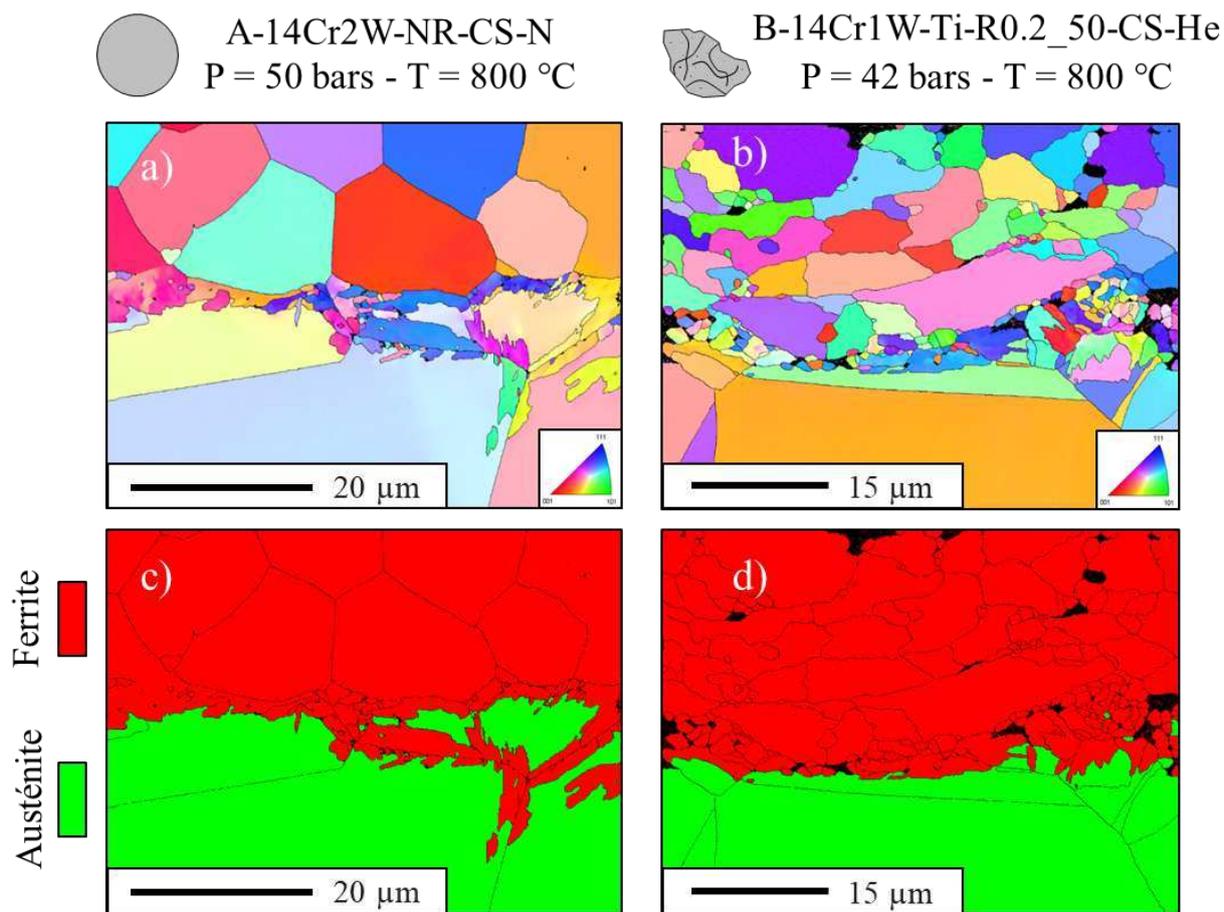


Figure III-18 : Cartographies EBSD (a), (b) IPF et (c), (d) des phases (grossissement $\times 2000$) à l'interface des dépôts recuits, obtenus à partir des poudres non renforcée (a), (c) **A-14Cr2W-NR** et (b), (d) ODS co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.5_50**.

Pour les deux dépôts **A-14Cr2W-NR-CS-N** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** une phase qui s'apparente à de la martensitique semble apparaitre au niveau de l'interface après un recuit à 1100 °C pendant 30 min. Cette transformation de phase semble être facilité au niveau des joints de grains austénitiques du substrat en 304L. La Figure III-19 montre un profil d'analyse chimique par EDS des éléments Cr et Ni au niveau de l'interface du matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**.

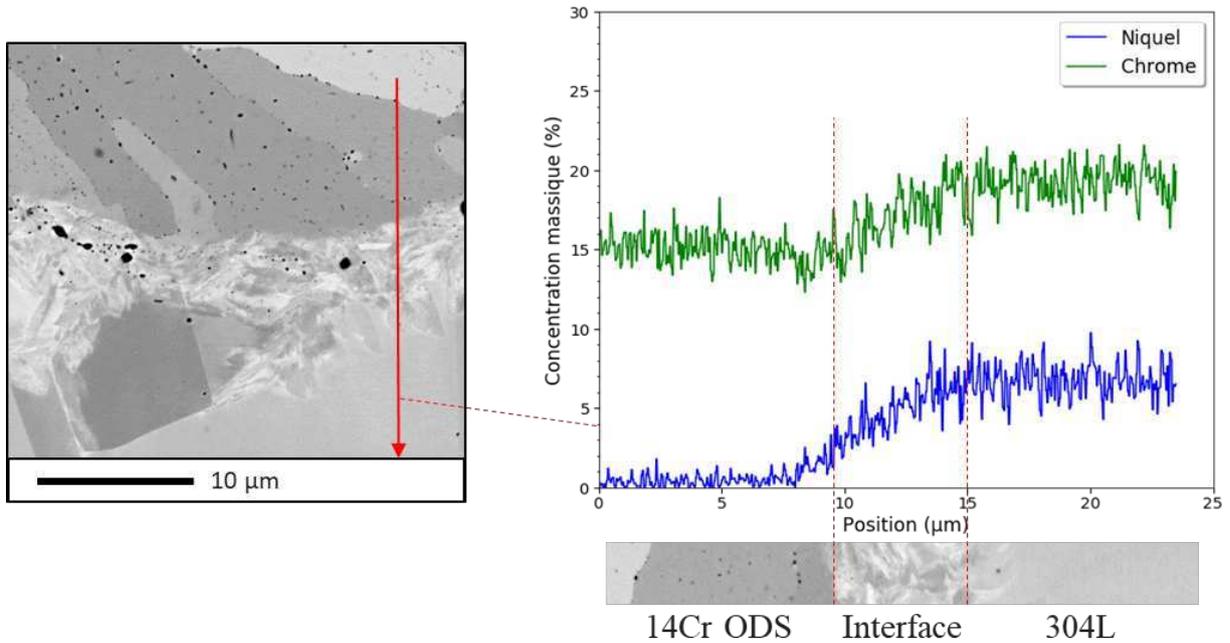


Figure III-19 : Analyse chimique par EDS des éléments Cr et Ni sur un profil d'une image MEB-BSE à l'interface du dépôt recuit, obtenu à partir de la poudre ODS co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.5_50**.

Le graphique de la Figure III-19 montre que le Ni et le Cr diffusent et modifient graduellement la composition des matériaux sur une distance de quelques micromètres (~ 5 à $15 \mu\text{m}$). Ces deux éléments sont connus pour jouer un rôle important sur la stabilité des phases ferritique ou austénitiques des aciers inoxydables. La diffusion de ces éléments, particulièrement facilitée aux joints de grains, pourrait ainsi permettre l'apparition d'une zone de mélange au niveau de l'interface, dont la composition en Cr et Ni serait favorable à une transformation de phase austénitique lors de la chauffe puis martensitique lors de la trempe. Cette transformation de phase au niveau de l'interface des deux matériaux, ainsi que la diffusion des éléments sur quelques micromètres, montrent la bonne adhésion entre les aciers déposés et le substrat 304L. Il n'est pas clair si cette transformation de phase améliore ou au contraire dégrade la liaison entre ces deux matériaux. En tout cas, ce phénomène ne semble pas préjudiciable à la qualité de la jonction.

Après un recuit, les microstructures des matériaux non renforcé et ODS projetés par cold spray ne comportent pas de différences majeures (jusqu'à l'échelle du micron). En effet, les deux matériaux semblent recristallisés avec une taille moyenne de grain comparable, bien que l'acier ODS contiennent une plus forte part de grains très fins et apparaisse plus hétérogène. La microstructure à l'interface est aussi identique, avec une transformation de phase martensitique entre les dépôts et le substrat en 304L. Contrairement aux aciers ODS obtenus par SLM, l'acier ODS obtenu par cold spray semble avoir une microstructure semblable à celle des aciers ODS conventionnels obtenus par CIC ou SPS, ce qui est prometteur. Néanmoins, la dureté de l'acier ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** (266 HV_{0,1}) est moins élevée que celle de l'acier ODS conventionnel **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** (327 HV_{0,1}). Il convient d'expliquer

cette différence, au moins en partie, en comparant les microstructures de ces deux matériaux ODS.

III.2.2.3 Comparaison de la recristallisation du dépôt ODS par rapport à un aciers ODS CIC

Les similitudes et différences microstructurales (jusqu'à l'échelle du micromètre) entre l'acier ODS obtenu par cold spray (**B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** après recuit) et l'acier ODS obtenu par CIC (**B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**) sont discutées. Les deux matériaux sont issus de la même poudre **B-14Cr1W-Ti-R0.2**, mais celle-ci a été tamisée à 50 μm pour être employée en cold spray. Les particules de poudres co-broyées utilisées sont plus fines que pour la consolidation CIC. Le procédé cold spray peut introduire une déformation supplémentaire de la poudre par rapport au CIC. Enfin, le traitement thermique lors du CIC est effectué à une température comparable à celle du recuit effectué sur le dépôt cold spray (1160 $^{\circ}\text{C}$ pour le CIC contre 1100 $^{\circ}\text{C}$ pour le cold spray), mais maintenue pendant une durée plus longue (3h contre 30 min).

Les Figure III-20a et Figure III-20b montrent des cartographies EBSD de la microstructure des échantillons **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** (après recuit) respectivement. Les conditions d'acquisition ont été choisies pour observer une zone relativement large au sein des matériaux et sont équivalentes.

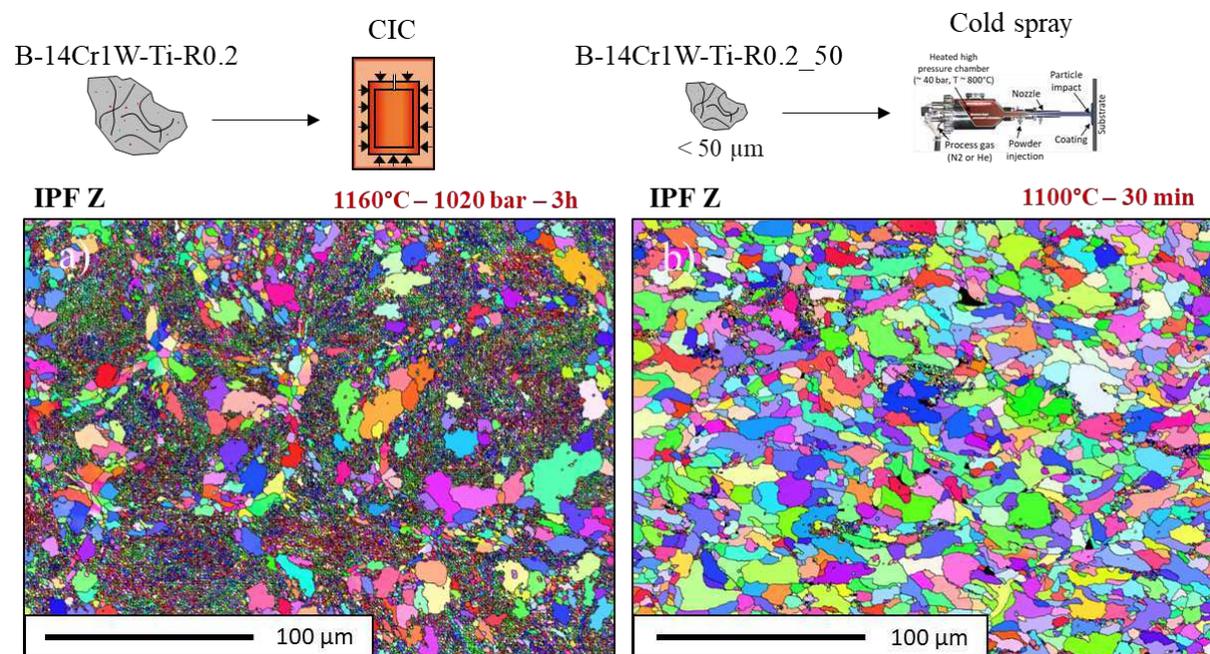


Figure III-20 : Cartographies EBSD IPF (grossissement $\times 400$) de (a) l'acier ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.5-CIC** consolidés par CIC et (b) du dépôt ODS recuit **B-14Cr1W-Ti-R0.5_50-CS-He**.

L'IPF du matériau obtenu par CIC **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** présentée en Figure III-20a montre une microstructure très hétérogène, caractéristique d'un acier ODS. Elle est

composée d'une majorité de grains sub-micrométriques et de quelques grains plus grossiers ayant eu une croissance anormale. Ces grains sont tous equiaxes, sans texture cristallographique, et d'un diamètre moyen de $4,23 \pm 0,15 \mu\text{m}$. Comme décrit dans la section précédente, l'IPF de l'acier ODS obtenu par cold spray **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**, présentée de nouveau en Figure III-20b, montre au contraire une majorité de ces grains grossiers. Ceci donne lieu à une microstructure plus homogène que pour l'acier ODS obtenu par CIC. Pour rappel, le diamètre moyen des grains de l'acier ODS obtenu par cold spray est de $9,73 \pm 0,35 \mu\text{m}$. Le Tableau III-6 résume la fraction surfacique occupée par différentes familles de grains dans les deux matériaux, classés par taille.

Diamètre des grains (μm)	< 2	2 - 5	5 - 10	10 - 20	> 20
B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC (Fraction surfacique, %)	59,3	12,3	13,9	12,8	1,6
B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He (Fraction surfacique, %)	6,9	12,3	34,6	41,9	3

Tableau III-6 : Classification des grains par taille et fraction surfacique correspondante dans l'acier ODS consolidé par CIC **B-14Cr1W-Ti-R0.5-CIC** et dans le dépôt ODS recuit **B-14Cr1W-Ti-R0.5_50-CS-He**.

En effet, l'acier ODS obtenu par CIC contient en fraction surfacique près de 60 % de grains de taille inférieure à $2 \mu\text{m}$, contre seulement $\sim 7 \%$ pour l'acier ODS obtenu par cold spray. Pour comprendre la plus faible part de grains ultrafins dans le matériau obtenu par cold spray, il est nécessaire d'expliquer l'origine de telles microstructures bimodales dans les aciers ODS.

La microstructure bimodale des aciers ODS, composée de grains ultrafins et de grains micrométrique, a notamment été étudiée dans les travaux de thèse de Xavier Boulmat et Nicolas Sallez sur des nuances ferritiques consolidées par SPS ou CIC [19], [20]. Ils expliquent l'origine de ces microstructures bimodales en retraçant les différentes étapes du procédé :

- (a) A l'issue de la mécano-synthèse, la nanostructure de la poudre co-broyée est constituée de zones extrêmement déformées donnant lieu à des grains ultrafins ($\sim 20 \text{ nm}$). La force motrice pour la recristallisation est donc très élevée. Toutefois, l'énergie considérable stockée par la déformation plastique est inhomogène dans les poudres co-broyées. Ces hétérogénéités de déformation peuvent donner lieu à une compétition entre restauration et recristallisation lorsque le matériau est chauffé.
- (b) A des températures de consolidation ou traitement thermique modérée ($< 850 \text{ }^\circ\text{C}$), ces microstructures ultra déformées peuvent se restaurer en formant des sous-grains très fins exempts de dislocations. L'énergie stockée par ces cellules très fines est ainsi considérablement réduite, et par conséquent la force motrice de déplacement des joints de grains aussi, ce qui confère à ces grains très fins (\sim quelques centaines

de nm) une stabilité remarquable. En parallèle, à des températures proches de 800 °C – 850 °C, des germes de nouveaux grains peuvent apparaître sur les sites favorables tels que les zones déformées plastiquement et non restaurées. Due à la différence d'énergie stockée, les grains recristallisés grossissent au dépens des grains déformés. Ce mécanisme peut être plus rapide que la restauration. A ces températures, la microstructure reste néanmoins largement dominée par des grains très fins de quelques centaines de nm.

- (c) A des températures de consolidation ou traitement thermique plus élevées (850°C – 1150°C), la précipitation des nano-oxydes à lieu et exerce une pression de Zener (ancrage des joints de grains) qui va entrer en compétition avec la croissance des grains. Ces températures plus élevées sont favorables à l'apparition de germe de nouveaux grains recristallisés en plus grand nombre et à leur croissance rapide. Cependant, lorsque la précipitation est suffisamment avancée, les nano-oxydes deviennent des points d'ancrages efficaces et leur très haute densité annihile la mobilité des joints de grains, en particulier des sous grains très fins. Ainsi ces sous grains ultrafins ne peuvent pas croître et donner de plus gros grains. La stabilité remarquable des nano-oxydes jusqu'à des températures supérieures à 1300 °C va stabiliser cette microstructure bimodale de grains ultrafins et de grains micrométriques ayant recristallisés.

Xavier Boulnat a aussi étudié l'effet de la teneur en Y, Ti et O sur cette microstructure bimodale [20]. Une première observation à souligner est que la microstructure bimodale apparaît quelle que soit la teneur en Y, Ti et O dans la poudre co-broyée. Même une poudre co-broyée non renforcée fait apparaître ce type de microstructure, bien que les grains grossiers soient majoritaires, et que les grains très fins soient plus larges (1 à ~ 2 µm). Ensuite, plus la teneur en renforts est élevée, plus la part de grains ultrafins est élevée et plus leur diamètre est faible. Une teneur en renforts élevée conduit aussi à une augmentation de la température au-dessus de laquelle la croissance anormale de grains à lieu. Enfin, dans les particules de poudres co-broyées avec des teneurs en renforts de 0,3 % ou 1%, les grains grossiers sont principalement localisés aux extrémités des particules de poudre, proches de leur surface.

On pourra enfin noter que, une fois la nano-précipitation achevée, la recristallisation des aciers ODS ferritiques est particulièrement difficile à initier. Celle-ci est d'autant plus difficile à activer que le taux de renfort est élevé [21], ou lorsque le ratio Ti/Y est supérieur à 1 [22]. Elle nécessite des températures élevées (> 1300 °C) qui font coalescer les nano-oxydes, ainsi qu'une énergie stockée de déformation pour avoir une force motrice suffisante. Elle dépend ainsi fortement du taux et du mode de déformation plastique préalable. Dans le cas du laminage à pas de pèlerin, les équipes japonaises de JAEA sont encore aujourd'hui les seules à maîtriser la recristallisation des tubes de gainages en acier ODS ferritique [23].

C'est souvent l'inhomogénéité de stockage de l'énergie après broyage qui est évoquée pour expliquer les croissances anormales de grains observées. Sur la base de ces considérations, plusieurs grandes hypothèses peuvent être proposées pour expliquer la croissance de grains plus avancée des aciers ODS ferritiques obtenus par cold spray comparée à celle de ceux obtenus par CIC :

- (a) Le tamisage de la poudre co-broyée à 50 μm a un effet sur la microstructure finale de l'acier ODS. En effet, en ne sélectionnant que les grains les plus fins, il est possible qu'on sélectionne aussi les grains les plus déformés et les plus homogènes. Il est par exemple concevable de penser que les régions les plus déformées au sein des particules de poudre co-broyée sont les zones proches de la surface (d'une manière analogue au cold spray). Dans les particules fines des poudres, le ratio surface / volume devient plus élevée. Le volume des zones proches de la surface (sur une profondeur correspondant à la taille des grains grossiers, ~ 10 à $20 \mu\text{m}$) pourrait devenir prépondérant par rapport au volume en cœur de la particule de poudre. Ainsi, par un simple effet de taille, la croissance anormale des grains dans les zones proches des surfaces peut permettre aux grains grossiers d'occuper la majorité du volume dans les petites particules de poudre.
- (b) L'intense déformation supplémentaire des particules de poudre co-broyée lors de la projection cold spray intensifie et homogénéise l'énergie stockée. Lors de la chauffe, la recristallisation pourrait commencer à une température plus basse et être ainsi plus rapide, plus complète et homogène, avant que la précipitation ne « fige » la microstructure par ancrage des joints de grains.
- (c) Une partie de la teneur en Y et Ti est perdue lors du tamisage de la poudre ($< 50 \mu\text{m}$), en sélectionnant des particules moins enrichies. Ceci donnerait lieu à une fraction volumique de précipités moins importante et donc à une pression de Zener plus faible. Cependant, cette hypothèse est hautement improbable et on verra dans les chapitres suivants que l'état de la nano-précipitation dans les ODS obtenus par cold spray est au moins aussi intéressant que dans les ODS conventionnels.

Des études complémentaires seront nécessaires pour éclaircir ces hypothèses. Des traitements thermiques sur des particules de poudres co-broyées et classées par taille pourraient par exemple être réalisés pour analyser la recristallisation dans celles-ci et vérifier l'hypothèse (a). Des traitements thermiques à différentes températures sur le dépôt ODS cold spray pourraient être réalisés et comparés à de mêmes traitements sur la poudre co-broyée témoin. L'évolution de la température au-dessus de laquelle la croissance anormale de grain à lieu pourrait ensuite être suivie par analyses microstructurales, par diffraction des rayons-X, et par calorimétrie (DSC) pour valider l'hypothèse (b).

Ainsi, l'acier ODS obtenu par cold spray constitue l'un des tout premiers aciers ODS ferritiques avec une microstructure presque entièrement recristallisée, homogène et isotrope. La dureté modeste de ce matériau par rapport aux aciers ODS conventionnels est sans doute due à

la plus faible part de grains ultrafins au profit des grains de 10 à 20 μm de diamètre. Au-delà de la microstructure bimodale, une autre caractéristique importante des aciers ODS est la précipitation grossière, qui peut influencer les propriétés mécaniques. Il convient donc d'étudier celle-ci pour examiner d'éventuelles différences microstructurales supplémentaires entre les aciers ODS obtenus par cold spray et les aciers ODS conventionnels.

III.2.3 Caractérisation des phases grossières dans les aciers ODS

Les aciers ODS conventionnels issus de poudres co-broyées comportent des précipités grossiers (souvent des carbures ou oxydes) dont l'influence est mal connue mais qui pourraient dégrader les propriétés du matériau (voir chapitre I). Leur localisation dans le matériau, leur forme, et la chimie de ces différentes phases grossières ont été extensivement caractérisés par Spartacus et al. notamment [24]. L'acier ODS obtenu par cold spray étant issu d'une poudre co-broyée, il convient de caractériser ces phases grossières et de les comparer à celles présentes dans le matériau ODS obtenu par CIC. Dans ces travaux de thèse, la précipitation grossière n'est que brièvement caractérisée au MEB pour mettre en évidence les principales différences entre les aciers ODS obtenus par cold spray et les aciers ODS conventionnels.

La Figure III-21a et la Figure III-21b montrent des images MEB-BSE effectuées sur les matériaux **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** (après recuit) respectivement.

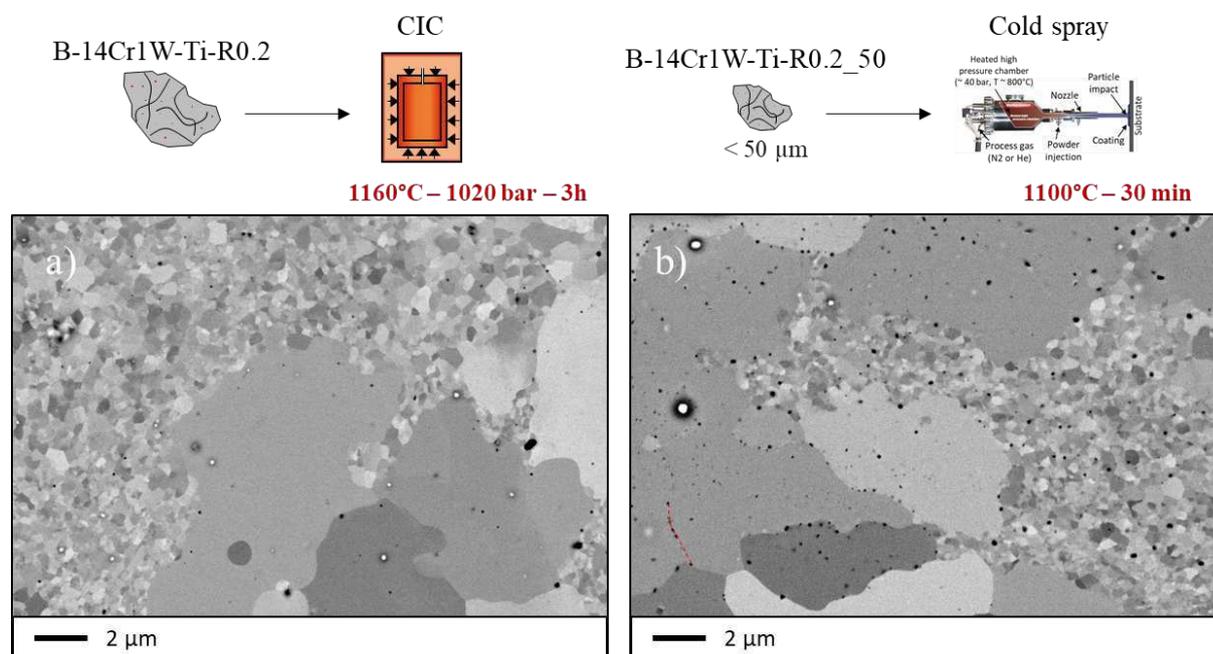


Figure III-21 : Images MEB-BSE de (a) l'acier ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.5-CIC** consolidés par CIC et (b) du dépôt ODS recuit **B-14Cr1W-Ti-R0.5_50-CS-He**.

Sur les images MEB de la Figure III-21, les formes relativement circulaires en contraste noir correspondent à certaines phases grossières décrites précédemment. Pour les deux matériaux, quelques analyses EDS sur ce type de particules ont permis de déterminer que celles-

ci contiennent de l'oxygène, souvent avec du Ti ou d'autres éléments minoritaires (Mn...), et parfois un peu d'Y. Il apparait clairement que l'acier ODS obtenu par cold spray semble contenir un plus grand nombre de ces précipités relativement grossiers par rapport à l'acier ODS obtenu par CIC. Ceux-ci ont généralement une taille autour d'une centaine de nanomètres. Dans le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**, ces phases peuvent être localisées à la fois au niveau des joints de grains mais aussi et souvent à l'intérieur même des grains grossiers. Les alignements de certaines de ces phases à l'intérieur des grains, comme le montre les pointillés en rouge sur la Figure III-21b, sont probablement situés aux frontières entre particules de poudres avant la recristallisation. La surface des poudres ODS co-broyées est connue pour être particulièrement réactive et pour adsorber un surplus d'éléments contaminant tels que le carbone, l'azote, et surtout l'oxygène [25]. De plus, les éléments comme le Ti ont tendance à être attirés vers les surfaces dans une matrice de fer [26]. Les différents oxydes grossiers peuvent donc se former préférentiellement dans ces zones lors de la consolidation à chaud ou d'un traitement thermique. Ceci peut aussi être observé dans les aciers ODS conventionnels comme le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**, mais dans une moindre mesure, dans ce cas les phases grossières (oxydes de titane, carbures...) étant plutôt localisées aux joints de grains [20], [24].

La quantité plus importante de précipités grossiers dans l'acier **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** peut éventuellement être expliquée par le fait que la poudre ODS utilisée pour le cold spray a été tamisée et est donc plus fine et réactive en surface que la poudre initiale **B-14Cr1W-Ti-R0.2**. De plus, dans les aciers ODS conventionnels, la capsule en acier doux contenant la poudre co-broyée avant la consolidation à chaud est mise sous vide, ce qui réduit fortement la teneur en oxygène disponible. En cold spray, bien que la poudre soit projetée par des gaz inertes de haute pureté (He, N₂), il est possible que la teneur résiduelle d'oxygène soit tout de même plus importante que dans la capsule en acier doux mise sous vide. Peu de précautions ont par ailleurs été prises dans ces travaux pour éviter la contamination des poudres lors de leur manipulation à l'air libre ou lors de leur stockage.

La localisation des précipités grossiers aux joints de grains fragilise généralement les aciers ODS, en particulier les phases micrométriques qui n'ont pas été analysées ici. Pour déterminer l'impact de ces phases sur les propriétés mécaniques des aciers ODS obtenus par cold spray, ces caractérisations microstructurales sont loin d'être suffisantes et doivent être complétées par des analyses à la microsonde électronique de Castaing par exemple. Les images présentées ici permettent néanmoins d'obtenir des informations intéressantes sur la quantité de ces phases grossières et leur localisation dans les matériaux.

III.2.4 Conclusion partielle

Bien que des aspects sur leur fabrication restent à éclaircir ou approfondir, les aciers ODS obtenus par cold spray à partir d'une poudre co-broyée présentent des caractéristiques prometteuses. Grâce aux progrès technologiques de ce procédé, il est désormais possible de projeter une poudre ayant une dureté élevée, telle qu'une poudre ODS co-broyée, et d'obtenir

un dépôt d'une épaisseur conséquente (~ quelques millimètres) ainsi qu'une bonne adhésion avec le substrat. Les aciers ODS obtenus par cold spray ont un chemin de fabrication et une microstructure qui se rapproche beaucoup de celles des aciers ODS conventionnels, ce qui est de bon augure pour la qualité de la nano-précipitation dans ces nouveaux matériaux. De plus, la projection par cold spray conduit après traitement thermique à une microstructure presque entièrement recristallisée de l'acier ODS ferritique. Les développements technologiques très dynamiques autour de ce procédé pourraient permettre dans quelques années d'envisager l'élaboration de pièces métalliques avec une flexibilité qui se rapproche de celles des procédés LAM. En attendant, les dépôts pouvant atteindre une épaisseur de quelques millimètres, cette technique peut déjà être envisagée pour améliorer le premier mur face au plasma des réacteurs à fusion en suivant le concept de Rieth et al. [27].

Plusieurs aspects doivent être approfondis par des caractérisations plus complètes pour mieux évaluer les performances du cold spray. Tout d'abord, la gestion des contraintes résiduelles par des traitements thermiques in-situ ou ex-situ doit être étudiée pour contrôler l'apparition de fissures, diminuer le taux de porosités, et atteindre des épaisseurs plus élevées. La précipitation grossière doit être plus globalement caractérisée pour déterminer si le procédé cold spray peut conférer un avantage au matériau ou si au contraire il risque de dégrader les propriétés mécaniques. Enfin, l'obtention d'une poudre ODS co-broyée adaptée pour le cold spray doit être optimisée. Dans ces travaux, la quantité de poudre co-broyée et projetable en cold spray obtenue après tamisage était d'environ 2 kg, sur 20 kg de poudre initiale. Ce rendement est probablement faible pour une production à large échelle. Cependant, un autre broyage pour une étude parallèle a permis de conserver près de la moitié d'un lot de broyage d'environ 15 kg après tamisage à 50 μm . Ainsi, les paramètres de broyage doivent être optimisés pour l'obtention de poudres plus fines et moins dures si l'on souhaite les utiliser en routine pour le cold-spray.

Conclusion du chapitre III

La fabrication d'aciers ODS par LAM (en particulier par SLM) conduit à une microstructure de solidification classique de ces procédés, très différentes et plus grossières que les microstructures des aciers ODS conventionnels. Dans l'optique d'une fabrication par SLM, la poudre co-broyée en introduisant l'yttrium en solution solide super-saturée perd son intérêt puisque cet état métallurgique est détruit par la fusion laser. L'emploi d'une poudre ODS composite permet de contourner l'étape couteuse de mécano-synthèse, d'avoir une meilleure flexibilité dans le choix de la teneur en renforts et des paramètres de fabrication, et ce tout en obtenant le même état fondu qu'une poudre co-broyée après le passage du laser. La fabricabilité du matériau est ainsi améliorée. Toutefois, une large proportion d'yttrium est perdue après SLM avec la poudre composite, ce qui est moins le cas avec la poudre co-broyée. Des inclusions riches en yttrium sont présentes dans les pièces SLM et à leur surface quel que soit le type de poudre utilisée. Ces phases sont nuisibles au matériau puisqu'elles diminuent la quantité

d'yttrium disponible pour la précipitation des nano-oxydes, altèrent la densification du matériau, et peuvent entraîner un comportement mécanique fragile. Que ce soit à partir de poudres co-broyées ou avec des poudres composites avec un oxyde d'yttrium, les procédés LAM ne semblent pas bien adaptés pour l'obtention d'ODS performants. Les poudres composites offrent une belle versatilité pour tester d'autres types de renforts.

Le procédé cold spray fait apparaître une problématique inverse à celle des procédés LAM concernant la fabrication et la microstructure des aciers ODS jusqu'à l'échelle du micromètre. En effet, la microstructure des aciers ODS obtenus par cold spray avec une poudre co-broyée est proche de celle des aciers ODS conventionnels, et est en ce sens très intéressante. La recristallisation homogène dans les matériaux ODS obtenus par cold spray est aussi un point positif pour ces matériaux. Le cold spray fait preuve d'une flexibilité moindre que les procédés LAM pour la fabrication de pièces ODS. Il est en effet nécessaire de pousser les paramètres de projections au voisinage des limites des machines actuelles, notamment en ce qui concerne la préférence de l'hélium comme gaz vecteur. Les fortes contraintes résiduelles induites par ces procédés font émerger une nouvelle problématique qu'il est nécessaire d'étudier pour réduire le taux de porosités, contrôler l'apparition de fissures et atteindre des épaisseurs de dépôt plus élevées. La taille finale des particules de poudre doit être rigoureusement contrôlée, ce qui est moins critique pour les aciers ODS conventionnels. Le cold spray manifeste actuellement une précision moins avantageuse que les procédés LAM pour la fabrication de composants, bien que les progrès technologiques concernant cette technique sont particulièrement dynamiques.

La nano-précipitation représente une des caractéristiques principales des aciers ODS. Le chapitre suivant s'intéresse à la microstructure des différents matériaux à une échelle plus fine (< 100 nm), de manière à caractériser et à comparer celle-ci entre les différents matériaux ODS.

Bibliographie du chapitre III

- [1] E. Vasquez *et al.*, “Effect of powder characteristics on production of oxide dispersion strengthened Fe 14Cr steel by laser powder bed fusion,” *Powder Technol.*, vol. 360, pp. 998–1005, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.powtec.2019.11.022.
- [2] B. AlMangour, Y.-K. Kim, D. Grzesiak, and K.-A. Lee, “Novel TiB₂-reinforced 316L stainless steel nanocomposites with excellent room- and high-temperature yield strength developed by additive manufacturing,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 156, pp. 51–63, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.07.050.
- [3] M. Ghayoor, K. Lee, Y. He, C. Chang, B. K. Paul, and S. Pasebani, “Selective laser melting of austenitic oxide dispersion strengthened steel: Processing, microstructural evolution and strengthening mechanisms,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 788, p. 139532, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.139532.
- [4] E. Vasquez *et al.*, “Elaboration of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr stainless steel by selective laser melting,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 267, pp. 403–413, May 2019, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2018.12.034.
- [5] T. DebRoy *et al.*, “Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 92, pp. 112–224, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
- [6] W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of solidification*, 3. rev. ed., Reprinted. Aedermannsdorf: Trans Tech Publ, 1992.
- [7] S. David and T. DebRoy, “Current issues and problems in welding science,” vol. 257, no. 497–502, 1992.
- [8] M. Rombouts, J.-P. Kruth, L. Froyen, and P. Mercelis, “Fundamentals of selective laser melting of alloyed steel powders,” *CIRP Annu. Manuf. Technol.*, 2006, [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)60395-3](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)60395-3)
- [9] S.-H. Sun, K. Hagihara, and T. Nakano, “Effect of scanning strategy on texture formation in Ni-25 at.%Mo alloys fabricated by selective laser melting,” *Mater. Des.*, vol. 140, pp. 307–316, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.11.060.
- [10] O. Andreau *et al.*, “Texture control of 316L parts by modulation of the melt pool morphology in selective laser melting,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 264, pp. 21–31, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2018.08.049.
- [11] K. Verhiest *et al.*, “Comprehensive study on the sintering behavior of yttria nano-powder in contact with electrolytic iron using the rapid solidification processing technique,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 7679–7692, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.12.109.
- [12] W. J. Sames, F. A. List, S. Pannala, R. R. Dehoff, and S. S. Babu, “The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 61, no. 5, pp. 315–360, Jul. 2016, doi: 10.1080/09506608.2015.1116649.
- [13] M. S. Farkas and A. A. Bauer, “The solid solubility and constitution of yttrium in iron 20 to 40 w % chromium alloys,” *Metall. Ceram.*, 1959.
- [14] T. Boegelein, E. Louvis, K. Dawson, G. J. Tatlock, and A. R. Jones, “Characterisation of a complex thin walled structure fabricated by selective laser melting using a ferritic oxide dispersion strengthened steel,” *Mater. Charact.*, vol. 112, pp. 30–40, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2015.11.021.
- [15] A. R. Kini, “Laser Manufacturing of Oxide Dispersion Strengthened Steels and Cu-Cr-Nb Alloys,” 2019.
- [16] L. J. Alvarez, M. A. San Miguel, and J. A. Odriozola, “Effects of nonstoichiometry in the melting process of Y₂O₃ from molecular dynamics simulations,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 17, 1999.

- [17] D. Poirier, Y. Thomas, B. Guerreiro, M. Martin, M. Aghasibeig, and E. Irissou, “Novel Powder Modification Method for the Cold Spray of Hard Steels,” Jun. 2021, pp. 603–610. doi: 10.31399/asm.cp.itsc2021p0603.
- [18] X. Qiu, J. Wang, N. ul H. Tariq, L. Gyansah, J. Zhang, and T. Xiong, “Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of A380 Aluminum Alloy Deposited by Cold Spray,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 26, no. 8, pp. 1898–1907, Dec. 2017, doi: 10.1007/s11666-017-0640-8.
- [19] N. Sallez, “Recrystallisation, abnormal grain growth and ultrafine microstructure of ODS ferritic steels,” Université de Grenoble, 2014.
- [20] X. Boulnat, “FAST high-temperature consolidation of Oxide-Dispersion Strengthened (ODS) steels : process, microstructure, precipitation, properties,” INSA Lyon, 2014.
- [21] B. Hary, “Compréhension et modélisation de l’influence du taux de renforts et de la texture de déformation sur la recristallisation des aciers ODS ferritiques,” Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 2017.
- [22] S. Y. Zhong, “Etude des évolutions microstructurales à haute température en fonction des teneurs initiales en Y, Ti, et O et, de leur incidence sur les hétérogénéités de déformation dans les aciers ODS Fe-14Cr-1W,” Université Paris-Saclay, 2012.
- [23] T. Narita, S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka, and T. Kobayashi, “Development of Two-Step Softening Heat Treatment for Manufacturing 12Cr-ODS Ferritic Steel Tubes,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 10, pp. 1008–1012, Oct. 2004, doi: 10.1080/18811248.2004.9726324.
- [24] G. Spartacus *et al.*, “Characterization of the nature and morphology of coarse precipitation in various oxide dispersion strengthened steels,” *Materialia*, vol. 17, p. 101117, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.mtla.2021.101117.
- [25] P. Olier, M. Couvrat, C. Cayron, N. Lochet, and L. Chaffron, “Incidence of mechanical alloying contamination on oxides and carbides formation in ODS ferritic steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. S106–S111, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.03.090.
- [26] J. M. Roussel, G. Tréglia, and B. Legrand, “Surface Segregation Maps Derived from Tight-Binding Ising Model,” *Solid State Phenom.*, vol. 172–174, pp. 1008–1015, Jun. 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.172-174.1008.
- [27] M. Rieth *et al.*, “Impact of materials technology on the breeding blanket design – Recent progress and case studies in materials technology,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 166, p. 112275, May 2021, doi: 10.1016/j.fusengdes.2021.112275.

Chapitre IV.

Caractérisation de la nano-précipitation

« L'œil ne voit que la surface des choses, ne t'y fie pas. »
Obi-Wan Kenobi, Stars Wars, épisode IV : un nouvel espoir

Ce chapitre se concentre sur l'analyse de la nano-précipitation dans les aciers ODS obtenus au cours de cette thèse. La nano-précipitation constitue la caractéristique déterminante des aciers ODS et l'obtention de matériaux par fabrication additive avec une population de nano-oxydes suffisamment fine et dense demeure le but et le défi principal pour ces matériaux. De la même manière que pour la structure des grains, comme on a pu le voir dans le chapitre précédent, l'état de la précipitation peut être très dépendant du couple poudre – procédé. L'objectif est de discriminer les matériaux ayant une nano-précipitation pertinente pour les ODS grâce à des caractérisations en microscopie électronique (à balayage et en transmission), et en diffusion aux petits angles (rayons-X et neutrons). Ces analyses permettront de comprendre les différents mécanismes menant à une précipitation fine et dense, ou au contraire menant à une précipitation insuffisante.

Contenu du chapitre

IV.1	Nano-précipitation dans les aciers ODS conventionnels.....	155
IV.1.1	Nano-précipitation dans l'acier ODS obtenu par CIC.....	155
IV.1.2	Influence de la durée de broyage.....	158
IV.1.3	Conclusion partielle.....	160
IV.2	Nano-précipitation dans les aciers ODS obtenus par LAM.....	160
IV.2.1	Caractérisation par analyse d'images au MEB.....	161
IV.2.2	Diffusion des rayons-X aux petits angles.....	163
IV.2.3	Caractérisations au MET.....	164
IV.2.4	Discussion et conclusion partielle.....	167
IV.3	Nano-précipitation dans les aciers ODS obtenus par Cold Spray	169
IV.3.1	Diffusion des rayons-X aux petits angles.....	169
IV.3.2	Caractérisations au MET.....	172
IV.3.3	Discussion et conclusion partielle.....	174
IV.4	Conclusion du chapitre IV.....	176
	Bibliographie du chapitre IV	178

IV.1 Nano-précipitation dans les aciers ODS conventionnels

Cette partie présente brièvement la nano-précipitation, déjà bien connue, dans les aciers ODS obtenus avec les procédés conventionnels (**B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** ou **B-Zoz12/8/4/2-SPS**). Leur état de précipitation constituera une référence pour les autres aciers ODS obtenus par fabrication additive. Quelques éléments menant à cet état de nano-précipitation si particulier sont aussi discutés. Le schéma présenté en Figure IV-1 présente les poudres consolidées par CIC et SPS étudiées dans cette section.

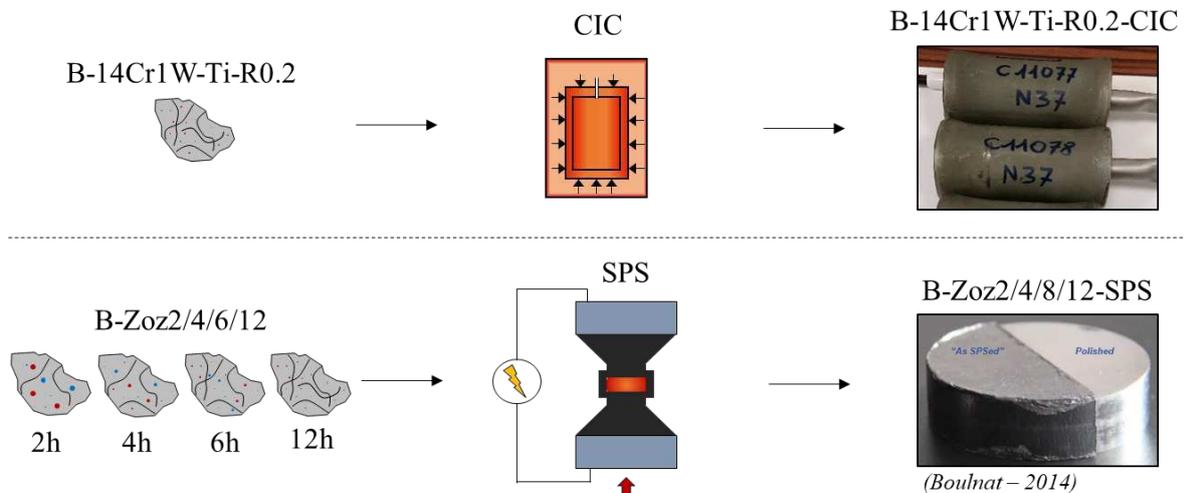


Figure IV-1 : Illustration des poudres et matériaux ODS conventionnels étudiés dans cette section.

IV.1.1 Nano-précipitation dans l'acier ODS obtenu par CIC

Le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** constitue l'acier ODS de référence de ces travaux de thèse, auquel seront comparés les divers matériaux obtenus. Son état de précipitation a été caractérisé au MET et en diffusion aux petits angles (neutrons et rayons-X).

La Figure IV-2 présente deux images MET à différents grossissements, montrant les nano-oxydes dans le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**. La distribution en taille de cette population a été déterminée à partir d'images MET par la méthode « Weka » décrite dans le chapitre II. Un total de 443 objets a été compté sur une surface de 77 822 nm², et la résolution des images analysées est de 2,72 pixels / nm. Cette distribution en taille est présentée sur le graphique de la Figure IV-3a, et est superposée à une loi log-normale de paramètres $r_{\text{moy}} = 1,13$ nm et $s = 0,44$ (déterminés à partir de la distribution obtenue en MET). Elle est comparée aux distributions log-normales obtenues en SAS après ajustement des données. La Figure IV-3b montre les courbes obtenues par SANS et par SAXS, pour le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**. En SANS, les données représentent l'intensité due au contraste magnétique en fonction du vecteur de diffusion. En SAXS, les données représentent l'intensité due au contraste électronique en fonction du vecteur de diffusion.

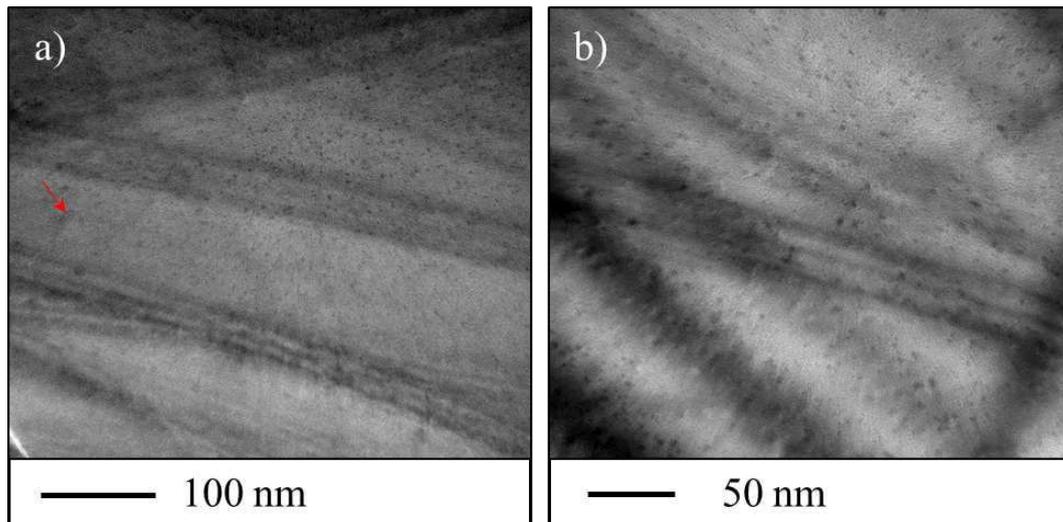


Figure IV-2 : Images MET de l'acier ODS obtenu par CIC avec de la poudre co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.2**, à grandissement $\times 100k$ (a) et à grandissement $\times 150k$ (b).

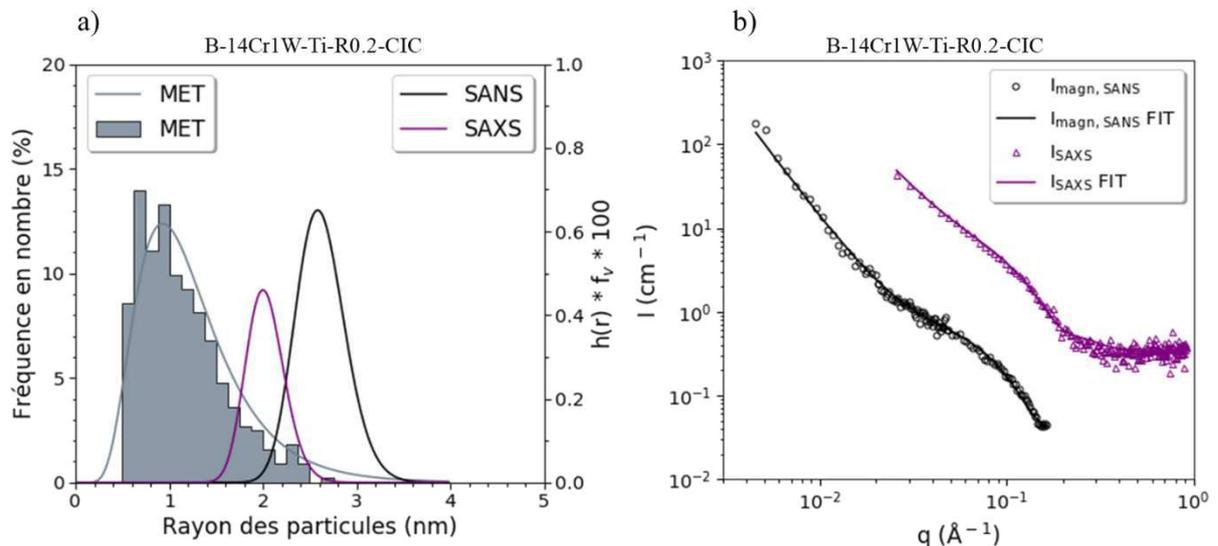


Figure IV-3 : Distribution en taille des nanoparticules déterminée à partir d'images MET (a), et courbes SAS (rayons-X et neutrons) (b) du matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**.

La population de nano-précipités apparaît comme très fine et homogène au sein de la matrice. Sur la Figure IV-3a, on peut constater que peu de particules avec un rayon supérieur à 3 nm sont observées au MET. La flèche rouge sur la Figure IV-2a met néanmoins en évidence la présence d'un précipité plus grossier, d'une taille de 20 nm environ. Le rayon moyen des nano-précipités mesurés par MET dans le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** est de 1,13 nm. L'épaisseur de cette lame n'a pas été mesurée, mais en supposant qu'elle soit égale à 100 nm (épaisseur classique des lames MET), la densité de nano-oxydes est alors de $5,7 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Leur distribution en taille est d'ailleurs très pertinente avec une distribution suivant une loi lognormale. Ceci conforte l'idée d'utiliser une telle loi pour l'ajustement des données en SAS,

bien que la dispersion obtenue en MET semble plus importante que celle choisie pour ajuster les données SAS ($s = 0,44$ en MET contre $s = 0,1$ en SAS).

Sur la Figure IV-3b, on observe une zone bombée entre $4 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ et $2 \times 10^{-1} \text{ \AA}$ pour les deux courbes SANS et SAXS, attribuable au signal des nano-oxydes observés au MET. Sans dépouillement finalisé, on ne peut pas comparer directement les intensités des signaux SANS et SAXS puisqu'ils proviennent de contrastes de nature différente. On peut néanmoins observer qualitativement un bon accord entre les deux techniques de mesure. Les caractéristiques de la population de nano-oxydes extraites à partir du modèle ajusté aux données expérimentales sont présentées dans le Tableau IV-1. Elles sont comparées aux valeurs obtenues avec les analyses MET. La densité en SAS et la fraction volumique en MET sont déterminées à partir de l'équation suivante :

$$f_v = \frac{N}{V_{ech}} \times V_m = \text{Densité} \times V_m \quad (\text{IV-1})$$

Avec,

F_v la fraction volumique de précipité, V_{ech} le volume total de l'échantillon, N le nombre de précipités dans V_{ech} , et V_m le volume moyen des précipités (considérés comme des sphères).

Caractéristiques des nano-oxydes	MET	SANS	SAXS
Rayon moyen (nm)	1,13	2,61	2,02
Densité (m^{-3})	$5,69 \times 10^{22}$	$5,63 \times 10^{22}$ *	$6,70 \times 10^{22}$ *
Fraction volumique (%)	0,03*	0,42	0,23

Tableau IV-1 : Comparaison des caractéristiques de la population de nano-oxydes dans le matériau ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**, déterminées à partir des analyses MET et de l'ajustement des courbes SAS. Le symbole * signifie que la valeur est calculée à partir de l'équation IV-1.

On peut constater un écart d'un facteur 2 environ sur les valeurs de rayons moyens obtenues par MET et SAS. Toutefois, ces valeurs restent proches et cohérentes avec les rayons moyens généralement mesurés dans les aciers ODS conventionnels. Les analyses MET sont réalisées sur un petit volume qui n'est pas toujours parfaitement représentatif de tout l'échantillon. Il pourrait s'agir d'une possible hétérogénéité de la précipitation. De plus, les contrastes complexes en imagerie MET rendent l'identification des particules délicate et leur comptage difficile. L'analyse a de plus été conduite sur peu d'images. Il est donc possible que la valeur de rayon moyen des nanoparticules mesurée au MET soit sous-estimé. La valeur de fraction volumique des nano-oxydes attendue pour une teneur de 0,2 % en masse d' Y_2O_3 ajouté est de 0,31 % ($\rho_{\text{Y}_2\text{O}_3} \sim \rho_{\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7} = 5.01 \text{ g / cm}^3$). Les fractions volumiques obtenues en SANS et en SAXS sont cohérentes, malgré une différence de presque un facteur 2 due aux imprécisions inhérentes à ces techniques (hypothèses des modèles etc...). La fraction volumique calculée à partir du volume moyen des particules (sphères) et de leur densité, mesurée au MET, est bien inférieure à la valeur de fraction volumique attendue. Ceci semble indiquer que les objets comptés au MET ne sont peut-être pas représentatifs de toute la nano-précipitation dans le

matériau et que le rayon moyen par MET est bien sous-estimé. Les valeurs de densité entre les trois techniques de mesures sont en revanche très proches. Elles apparaissent un peu inférieures aux valeurs généralement données dans la littérature pour les ODS ($\sim 10^{23} \text{ m}^{-3}$ à $\sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$). Il faut rappeler que la poudre **B-14Cr1W-Ti-R0.2** a été renforcée avec 0,2 % d' Y_2O_3 et que les analyses chimiques montrent que les teneurs obtenues en Ti et Y sont d'environ 0,15 %. Ce matériau est donc un peu moins renforcé que la plupart des aciers ODS étudiés dans la littérature, dont les teneurs en Ti et Y_2O_3 se rapprochent plutôt de 0,25 % – 0,3 %.

Le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2** est un acier ODS qui présente un état de précipitation légèrement moins renforcé que les aciers ODS classiques. Les images MET montrent que la population de nano-oxydes est dense et ultrafine, et celles-ci sont très similaires aux observations faites sur d'autres aciers ODS plus renforcés [1]. Les analyses SAS et MET sont complémentaires et permettent de caractériser de manière robuste la nano-précipitation dans les aciers ODS. Puisque l'on recherche aussi une distribution de nano-oxydes la plus dense possible par fabrication additive, il est intéressant de savoir quelles caractéristiques majeures de la poudre permettent d'obtenir ces grandes densités de nano-oxydes dans les ODS conventionnels. Ainsi, une attention particulière a été donnée à l'influence de la durée de broyage pour mieux comprendre la précipitation nanométrique.

IV.1.2 Influence de la durée de broyage

La mécano-synthèse détermine l'état de la nano-précipitation après consolidation à chaud de la poudre, mais aussi d'autres caractéristiques de celle-ci comme sa taille et sa dureté. Ces dernières caractéristiques peuvent fortement impacter la fabrication de pièces par SLM ou cold spray. Un paramètre clé de la mécano-synthèse est la durée de broyage. Lorsque celle-ci augmente, la taille de la poudre diminue et les renforts sont mieux dissouts, ce qui entraîne une précipitation plus fine. En revanche la dureté de la poudre augmente ainsi que sa contamination et son coût. De plus, il existe une durée seuil au-delà de laquelle la dissolution des renforts atteint une limite. Il est donc important de comprendre et de quantifier l'influence du co-broyage sur la nano-précipitation afin de pouvoir identifier un éventuel compromis sur les caractéristiques finales de la poudre menant à une densité de nano-oxydes suffisante après recuit.

Le SPS a été utilisé pour consolider les poudres **B-Zo2/4/6/12**, en raison du peu de matière nécessaire et des faibles quantités disponibles de poudres. Les poudres co-broyées ont été analysées en SANS avec une poudre de référence Fe-14Cr atomisée et non renforcée. Cette dernière correspond à la poudre 9074 issue de la thèse de Gabriel Spartacus et est assimilable aux poudres non renforcées de cette étude. Le regroupement des données a été fait de manière isotrope sur le détecteur en raison de l'absence d'anisotropie du signal (les contrastes nucléaires et magnétiques sont pris en compte). Les matériaux consolidés et recuit par SPS ont été analysés par SANS avec un regroupement anisotrope des données (contraste magnétique seul, voir chapitre II). Les signaux I – q correspondant à ces analyses sont présentés sur la Figure IV-4.

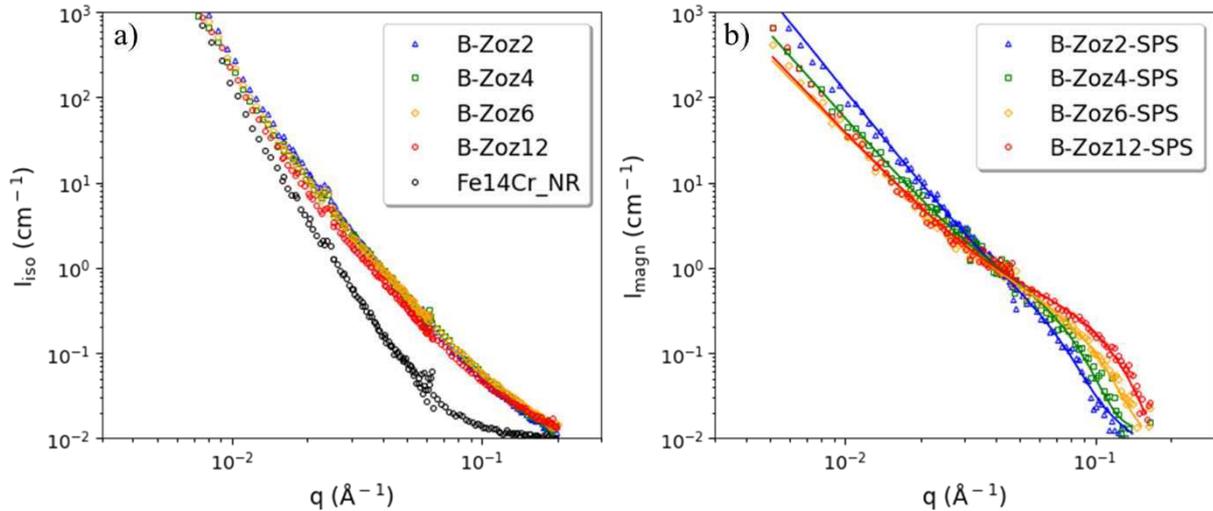


Figure IV-4 : Courbes SANS des poudres **B-Zoz12/8/4/2** avant consolidation SPS (a) et des matériaux **B-Zoz12/8/4/2-SPS** (b).

La comparaison des intensités diffusées par les poudres (Figure IV-4a) ne montre aucune différence induite par la durée de broyage. Peu d'objets diffusants semblent présents dans les poudres, ce qui est d'ailleurs cohérent avec l'absence d'anisotropie du signal sur le détecteur. Ceci est aussi cohérent avec l'idée d'une dissolution des renforts ou autres phases, mais la SAS ne semble pas permettre de suivre l'avancée de cette dissolution dans la poudre au cours du broyage. Le signal de la poudre non renforcée apparaît toutefois différent, avec une intensité plus faible à grand q (zone caractéristique de petits objets). Il est possible que l'état ultra-déformé des poudres co-broyées affecte fortement la région de Porod, notamment avec la densité de dislocations élevée et la formation de nano-grains. Cela semble cohérent avec les valeurs de paramètres ajustés, données dans l'Annexe 2, qui montrent que la valeur de n est d'environ 4,5 pour la poudre non renforcée et d'environ 3,4 à 3,6 pour les poudres co-broyées. L'analyse du signal d'une poudre co-broyée non renforcée pourrait confirmer ceci.

La comparaison des intensités diffusées par les matériaux consolidés par SPS (Figure IV-4b) montre en revanche une influence très nette de la durée de broyage de la poudre initiale. La région bombée, caractéristique du signal des nano-oxydes, devient de plus en plus importante avec des temps de broyage croissants. Les caractéristiques des nano-oxydes extraites des valeurs ajustées du modèle sont données dans le Tableau IV-2.

Caractéristiques des nano-oxydes	B-Zoz2-SPS	B-Zoz4-SPS	B-Zoz6-SPS	B-Zoz12-SPS
Rayon moyen (nm)	4,07	3,56	2,83	2,34
Fraction volumique (%)	0,07	0,18	0,23	0,48
Densité (m^{-3})	$2,48 \times 10^{21}$ *	$9,52 \times 10^{21}$ *	$2,42 \times 10^{22}$ *	$8,94 \times 10^{22}$ *

Tableau IV-2 : Caractéristiques de la population de nano-oxydes dans les matériaux **B-Zoz12/8/4/2-SPS** déterminées à partir de l'ajustement des courbes SANS. Le symbole * signifie que la valeur est calculée à partir de l'équation IV-1.

Ainsi, un broyage de 12 heures par Zoz permet d'atteindre un état de précipitation après SPS similaire au matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** issu de la poudre broyée par Plansee. Il est difficile de suivre directement la dissolution des renforts d' Y_2O_3 , même par SANS, mais il est possible de suivre la précipitation après les différents broyages et après consolidation. Plus le broyage est long, plus celle-ci s'intensifie en même temps qu'elle s'affine légèrement. Cette étude n'a pas permis de déterminer une durée seuil au-delà de laquelle le broyage n'a plus d'effet sur la précipitation, mais une étude plus complète le permettrait. Pour décrire complètement la précipitation, il serait nécessaire de bien connaître les caractéristiques microstructurales après chaque broyage (quantités d'yttrium, titane et oxygène mises en solution solide, des densités de sites de germination possibles, homogénéités etc...). En première approche, cette étude permet néanmoins de suivre la dissolution des phases et leur re-précipitation. Cela permettra de mieux comprendre les précipitations observées après utilisation des différents procédés de fabrication additive.

IV.1.3 Conclusion partielle

Les aciers ODS élaborés pour cette thèse par CIC et SPS sont des matériaux ODS classiques qui serviront de référence pour cette étude. Leur taux de renfort et la densité de nano-oxydes sont dans la « fourchette » basse des ODS conventionnels. Le MET et la SAS sont des techniques expérimentales très complémentaires et efficaces pour préciser l'état de la nano-précipitation dans ces matériaux. De plus, la SAS apparait comme une méthode très efficace pour contrôler et optimiser l'étape de co-broyage. Elle confirme aussi qu'il est essentiel d'avoir de l'yttrium en solution solide pour obtenir suffisamment de nano-oxydes. La fusion laser de la poudre lors des procédés LAM détruit cette état microstructural de la poudre en passant par une phase liquide. On peut donc s'attendre à ce que les mécanismes et l'état de précipitation soient différents.

IV.2 Nano-précipitation dans les aciers ODS obtenus par LAM

Comme il a été montré par différents auteurs [2]–[4], il est possible d'obtenir une fine dispersion de nano-oxydes à l'intérieur des matériaux ODS, aussi bien avec le procédé SLM que LMD. Malgré les étapes multiples de fusion, ces nano-oxydes semblent présents à l'intérieur des grains. Pourtant, comme on a pu le voir dans le chapitre III, une partie significative de l'yttrium est perdue ou forme des phases grossières dans la pièce finale. La formation des nano-oxydes dans les pièces LAM est donc bien différente de celle des aciers ODS conventionnels. Cette section se consacre à leur étude, le schéma présenté en Figure IV-5 rappelle les matériaux utilisés.

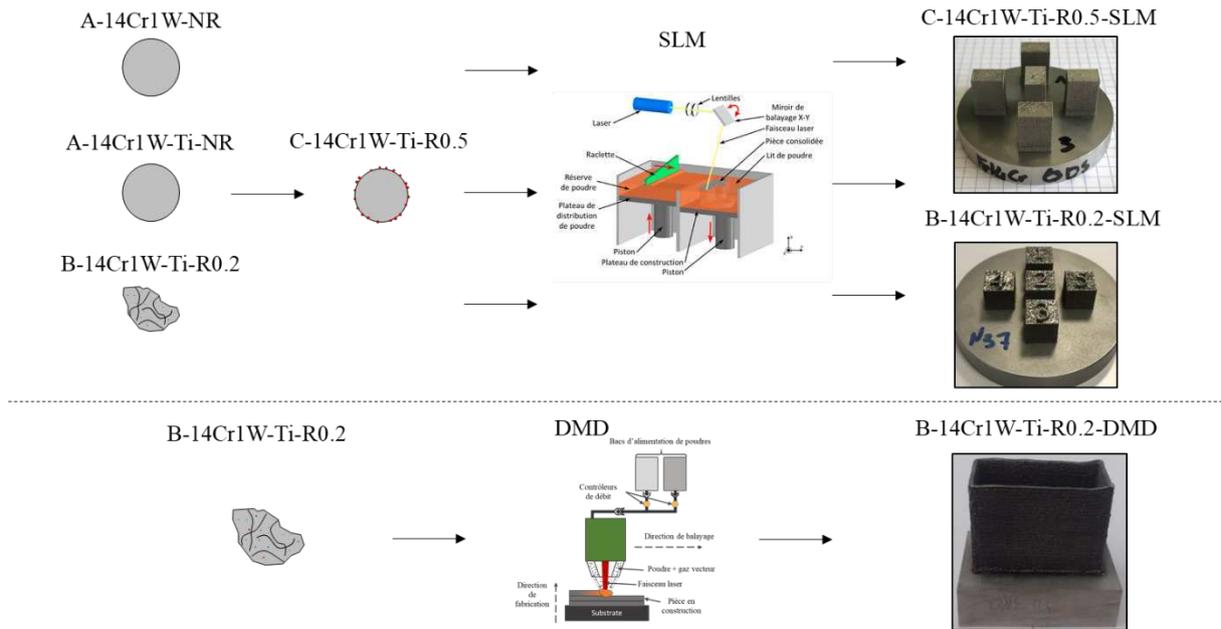


Figure IV-5 : Illustration des poudres et matériaux ODS LAM étudiés dans cette section.

IV.2.1 Caractérisation par analyse d'images au MEB

La dispersion des nano-précipités dans les aciers ODS obtenus par LAM s'étale sur une large plage de taille. Il est nécessaire de les caractériser à plusieurs échelles via des techniques complémentaires. A une échelle plus grossière, la dispersion des nano-précipités est observée au MEB sur chaque matériau ODS issu des différentes poudres composites ou co-broyées. La Figure IV-6a montre la distribution des nanoparticules dans un matériau élaboré par DMD à partir de la poudre ODS co-broyée. La Figure IV-6b et la Figure IV-6c montrent la distribution des nanoparticules dans les matériaux élaborés par SLM, respectivement à partir de la poudre ODS co-broyée et de la poudre ODS composite. Dans chaque matériau ODS, les nano-précipités sont répartis de manière homogène à l'intérieur des grains. Des spectres EDX sur les particules plus grossières montrent que celles-ci contiennent au moins du titane, et parfois de l'yttrium dans les matériaux SLM.

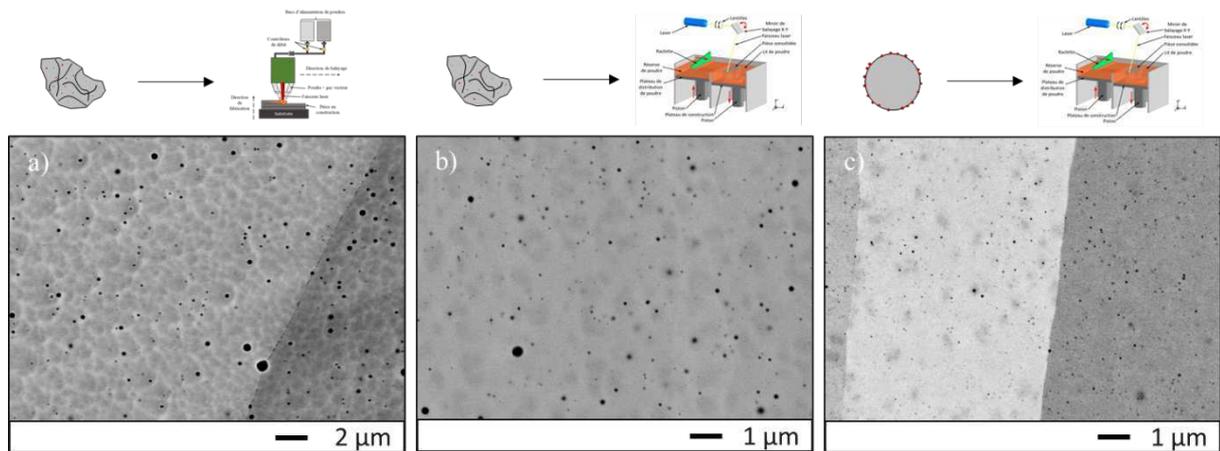


Figure IV-6 : Images MEB-BSE de la distribution des nano-précipités dans les grains des différents matériaux ODS obtenus par LAM.

La distribution de taille des nano-précipités est comparée pour chaque matériau ODS dans la Figure IV-7. Celle-ci est obtenue à partir de plusieurs images acquises pour chaque matériau, dans différentes zones de la pièce. La méthode « Weka » décrite dans le chapitre II a été utilisée. Les statistiques d'analyses et les principaux résultats sont résumés dans le Tableau IV-3.

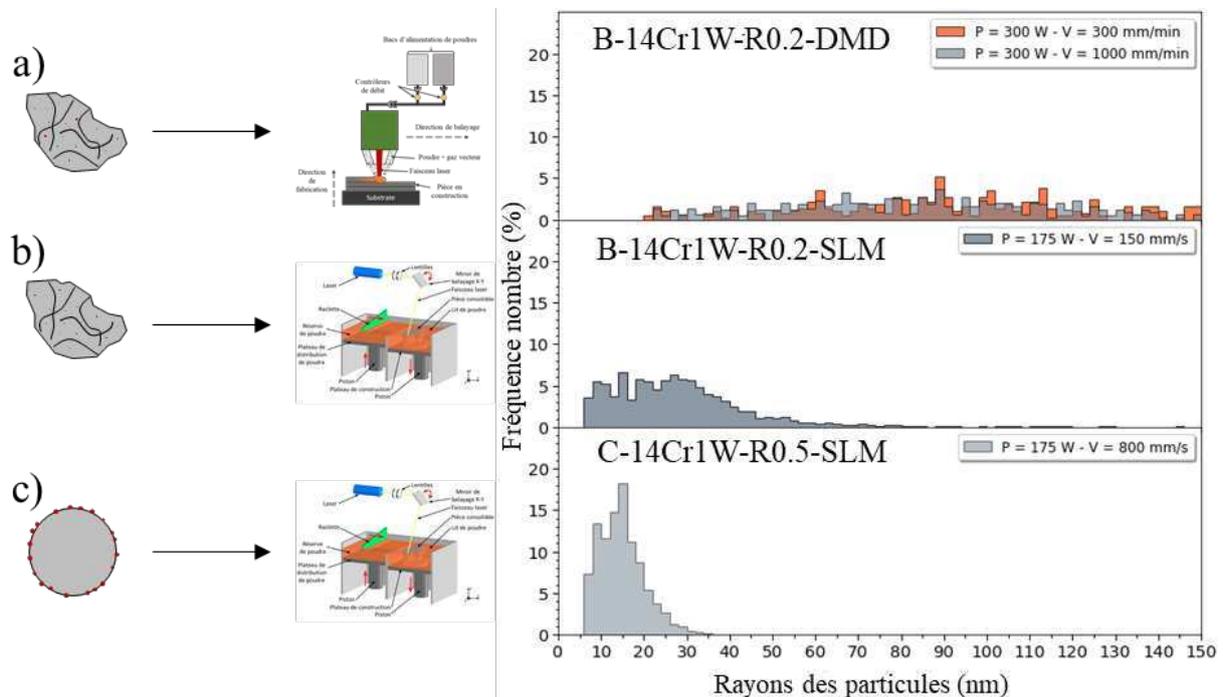


Figure IV-7 : Distribution en taille des nanoparticules dans les différents matériaux obtenus par LAM, déterminées à partir d'images MEB-BSE.

Matériau	Nombre total de particules comptées	Surface analysée totale (μm^2)	Densité surfacique (m^{-2})	Rayon moyen (nm)
B-14Cr1W-Ti-R0.2-DMD (P300 – V300)	879	2107	$4,17 \times 10^{11}$	79,33
B-14Cr1W-Ti-R0.2-DMD (P300 – V1000)	891	1685	$5,29 \times 10^{11}$	68,01
B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM (P175 – V150)	2464	717	$3,43 \times 10^{12}$	27,56
C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM (P175 – V800)	3603	359	$1,00 \times 10^{13}$	14,07

Tableau IV-3 : Résultat de l'analyse par MEB de la distribution en taille des nanoparticules dans les aciers obtenus par LAM.

Les matériaux élaborés à partir de la poudre ODS co-broyée par DMD possèdent une distribution de nanoparticules beaucoup plus grossière, avec un rayon moyen d'environ 70-80 nm, et une densité très faible. Les matériaux SLM ont une distribution plus fine de nanoparticules avec un rayon moyen de 27,5 nm et 14 nm avec la poudre co-broyée et la poudre composite respectivement. Dans ce dernier matériau, presque aucune nanoparticule supérieure à 30 nm en rayon n'est observée.

L'emploi d'une poudre composite, permettant d'utiliser des vitesses de balayage du laser plus élevées par rapport à une poudre co-broyée (ou un ratio $\frac{P_{Laser}}{V_{Laser}}$ plus faible), semble être un moyen efficace pour obtenir des nano-oxydes plus fins dans le matériau. Cependant, le MEB ne permet pas d'analyser les particules très fines, de diamètre inférieur à 10 nm. Cette précipitation est analysée dans les sous-sections suivantes au MET ou en SAS.

IV.2.2 Diffusion des rayons-X aux petits angles

On a vu précédemment que la SAS permet de caractériser et quantifier les nano-précipités ultrafins sur un volume conséquent du matériau. Avec la section précédente, on dispose désormais de courbes de références d'aciers ODS qui peuvent être comparées aux courbes obtenues avec les matériaux élaborés par fabrication additive.

La Figure IV-8a montre les données expérimentales et les courbes ajustées obtenues en mesurant l'intensité diffusée SAXS des matériaux élaborés par SLM, à partir des poudres non renforcées, ainsi que des poudres ODS composites et co-broyées (respectivement **A-14Cr1W-NR**, **A-14Cr1W-Ti-NR**, **C-14Cr1W-Ti-R0.5**, **B-14Cr1W-Ti-R0.2**). La Figure IV-8b ne montre que les courbes ajustées pour faciliter la lisibilité. Les valeurs ajustées de paramètres du modèle sont disponibles en Annexe 2 pour chaque matériau.

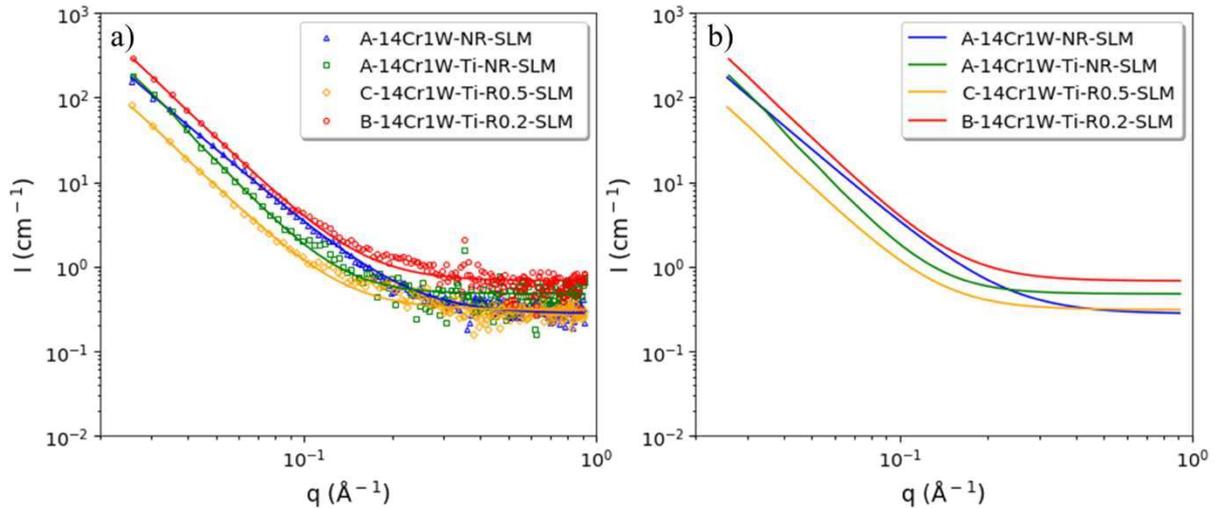


Figure IV-8 : Signaux SAXS expérimentaux et ajustés (a), et ajustés seuls (b) des aciers obtenus par LAM.

Les courbes de la Figure IV-8 ont toutes une allure très semblable, mais sur aucune d'elles n'apparaît une région bombée caractéristique des nano-oxydes très fins. Les valeurs ajustées de fraction volumique sont bien inférieures à 0,1 % et celles des rayons moyens supérieures à 15 nm. Les données expérimentales peuvent être ajustées correctement avec les seules contributions de Porod et de la constante de Laue qui peuvent être légèrement différentes suivant la chimie ou la microstructure du matériau. Les aciers ODS obtenus par SLM ne montrent pas un signal différent des aciers non renforcés obtenus par SLM, en particulier au niveau de la région caractéristique des nano-oxydes. Cela signifie que s'ils contiennent des nano-phases, cela ne peut être qu'en faible quantité. Cependant, plusieurs études rapportent la présence de nano-oxydes très fins d'une taille inférieure à 5 nm dans des aciers ODS obtenus par LAM [3], [4]. La présence ou l'absence de ces phases a été étudiée au MET sur le matériau **C-14Cr1W-Ti-R0.5**.

IV.2.3 Caractérisations au MET

La dispersion des nano-oxydes les plus fins est étudiée au MET sur une lame mince extraite dans le matériau SLM consolidé à partir de la poudre ODS composite (**C-14Cr1W-Ti-R0.5**), selon la direction de construction. Les matériaux consolidés à partir de poudres co-broyées ont déjà été étudiés par plusieurs auteurs [2]–[4]. D'après les analyses au MEB, ce matériau dispose de la distribution de nano-oxydes la plus fine. La Figure IV-9 présente des images MET à différents grossissements, montrant les nano-oxydes dans le matériau **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**. La distribution en taille de cette population (présentée Figure IV-10) a été déterminée « manuellement ». Un total de 371 objets a été compté sur une surface de 2,3 μm^2 .

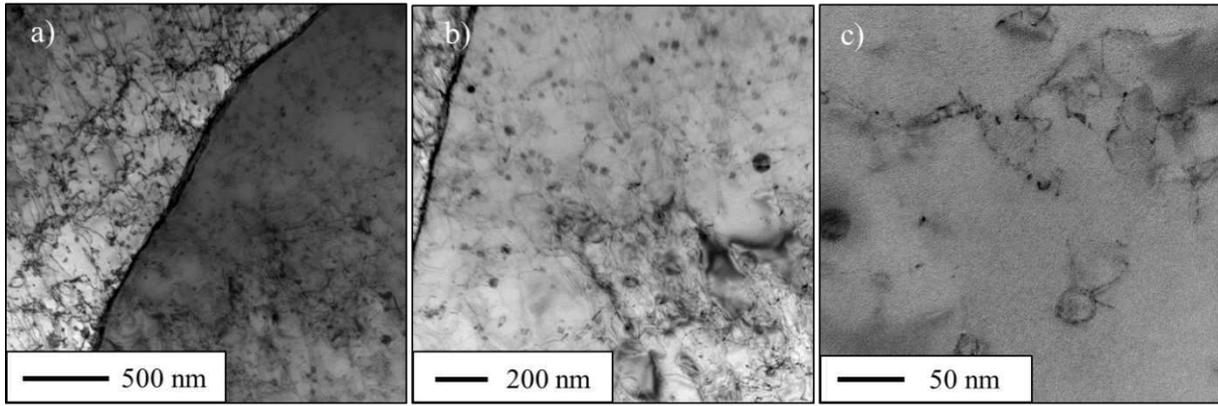


Figure IV-9 : Images STEM du matériau obtenu par SLM à partir de la poudre composite (C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM) à grandissement $\times 20k$ (a), $\times 30k$ (b), et $\times 150k$ (c).

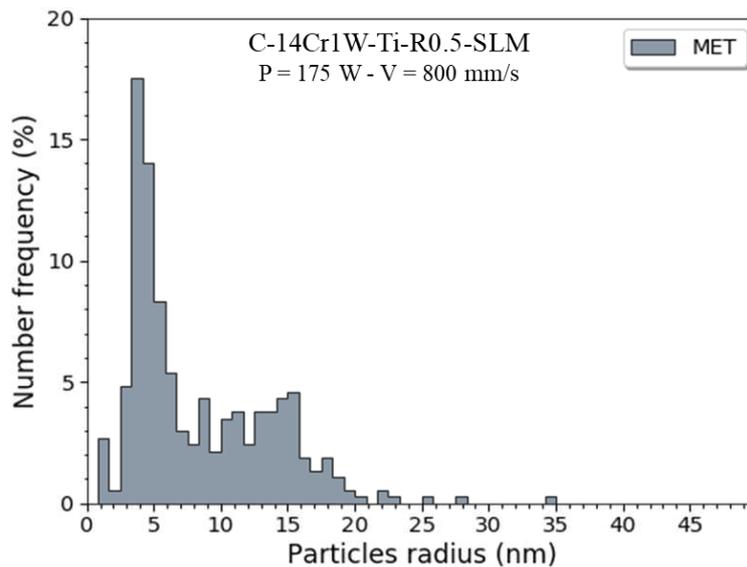


Figure IV-10 : Distribution en taille des nanoparticules observées au MET dans le matériau obtenu par SLM à partir de la poudre composite (C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM).

Les nanoparticules sont réparties de manière homogène dans les grains, et peu aux joints de grains, ce qui est cohérent avec les observations au MEB. Les nombreuses dislocations semblent bloquées par les nano-précipités. Comme le montre l'histogramme en Figure IV-10, deux gammes de taille de nanoparticules apparaissent : une centrée autour de 5 nm de rayon, et une centrée autour de 15 nm de rayon, ces dernières observables au MEB. La densité surfacique des nano-précipités est de $1,67 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ et leur rayon moyen est 8,33 nm. La profondeur d'analyse est d'environ 100 nm d'après une mesure par EELS. Les particules avec un rayon inférieur à 5 nm étaient difficiles à analyser à cause du problème de contraste posé par la présence d'un grand nombre de dislocations, et à cause aussi de leur faible densité dans le matériau. La Figure IV-11 montre néanmoins un précipité d'environ 2 nm de diamètre. A cette taille, il est difficile de conclure sur la nature de ce précipité. La transformée de Fourier (FFT) semble indiquer que sa structure serait cubique avec des distances inter-réticulaires proches de celles de la matrice hôte.

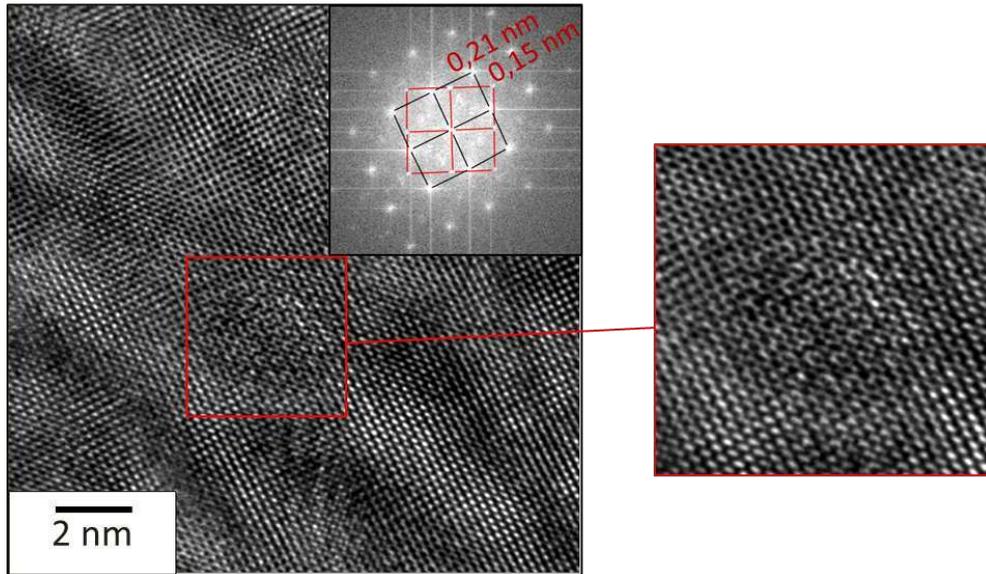


Figure IV-11 : Image HR-TEM d'une particule de 2 nm de diamètre dans le matériau obtenu par SLM à partir de la poudre composite (C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM). Les segments noirs sur la FFT mettent en évidence les taches de la matrice, les segments rouges celles de la particule.

La nature chimique des nanoparticules a été étudiée grâce à des analyses EDX au MET. La cartographie présentée en Figure IV-12 montre une majorité de nano-oxydes de titane et seulement un oxyde contenant du titane et de l'yttrium.

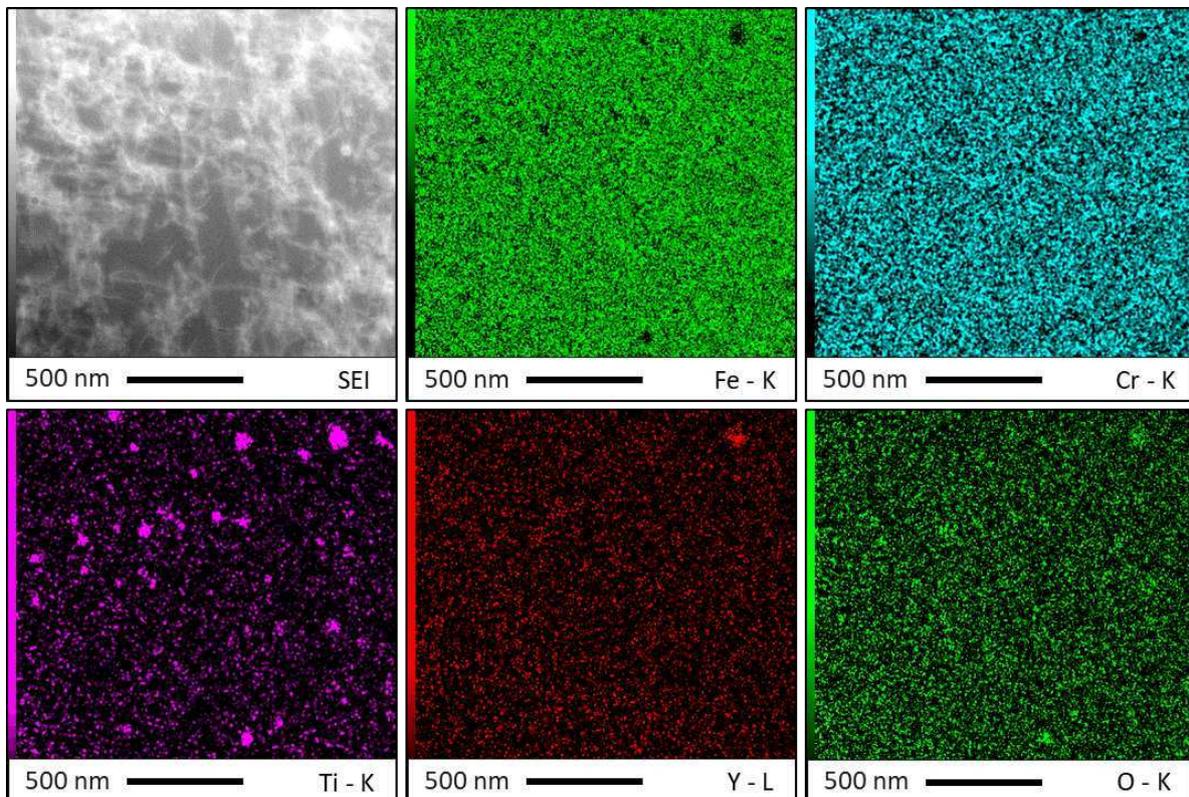


Figure IV-12 : Cartographie EDX des nanoparticules réalisée en STEM sur le matériau obtenu par SLM à partir de la poudre composite (C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM).

La distribution observée de nanoparticules semble composée de différentes natures de nano-oxydes (au moins des oxydes de titane et des oxydes Y-Ti-O). Il est difficile d'affirmer quel type d'oxyde est majoritaire, bien que les oxydes de titane semblent l'être assez nettement dans le matériau ODS issu de la poudre composite. Ceci corrobore les résultats des analyses EDX au MEB, et surtout les analyses chimiques sur les pièces SLM qui indiquent que la majorité de l'yttrium est perdue lorsqu'on utilise la poudre composite et un peu moins avec la poudre co-broyée.

IV.2.4 Discussion et conclusion partielle

De manière générale, de fortes vitesses de refroidissement et de solidification ont été recherchées en LAM pour fabriquer des ODS, afin de retenir le plus d'yttrium possible en solution solide ou de limiter la croissance des premières particules formées dans le bain liquide. En SLM, la vitesse de refroidissement est plus élevée (10^5 à 10^6 °C / s) qu'en DMD (10^2 à 10^4 °C / s) [5], [6]. Il est communément admis en LAM que diminuer le ratio $\frac{P_{Laser}}{V_{Laser}}$ augmente la vitesse de refroidissement [5]. L'influence de la vitesse de refroidissement sur la précipitation est particulièrement visible sur la Figure IV-7, où l'on observe que plus le ratio $\frac{P_{Laser}}{V_{Laser}}$ utilisé est faible, plus les particules sont fines. La forte perte d'yttrium après SLM dans la pièce ODS **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** (Tableau III-3) suggère que les nanoparticules observées sont faiblement constituées d'yttrium. La Figure IV-12 montre une majeure partie d'oxydes de titane par rapport aux oxydes Y-Ti-O. De plus, d'autres éléments d'alliages en faible quantité (Si, Mn...) peuvent former des particules similaires dans les aciers inoxydables non renforcés élaborés par LAM [7]. Il est donc possible que la population de nanoparticules observées soit constituée de différentes natures de précipités. Bien que le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM** obtenu à partir de la poudre co-broyée n'ait pas été observé au MET dans cette thèse, plusieurs études rapportent avoir identifié au MET uniquement des nano-oxydes Y-Ti-O sur ce type de matériau (ou Y-Al-O pour le PM2000) [2]–[4]. Ces résultats restent cohérents avec les analyses chimiques sur les pièces SLM qui montrent que moins d'yttrium est perdu en utilisant une poudre co-broyée. Pour résumer, les microstructures types des différents aciers ODS obtenus par LAM, et le devenir de l'yttrium dans ceux-ci, sont illustrés dans la Figure IV-13.

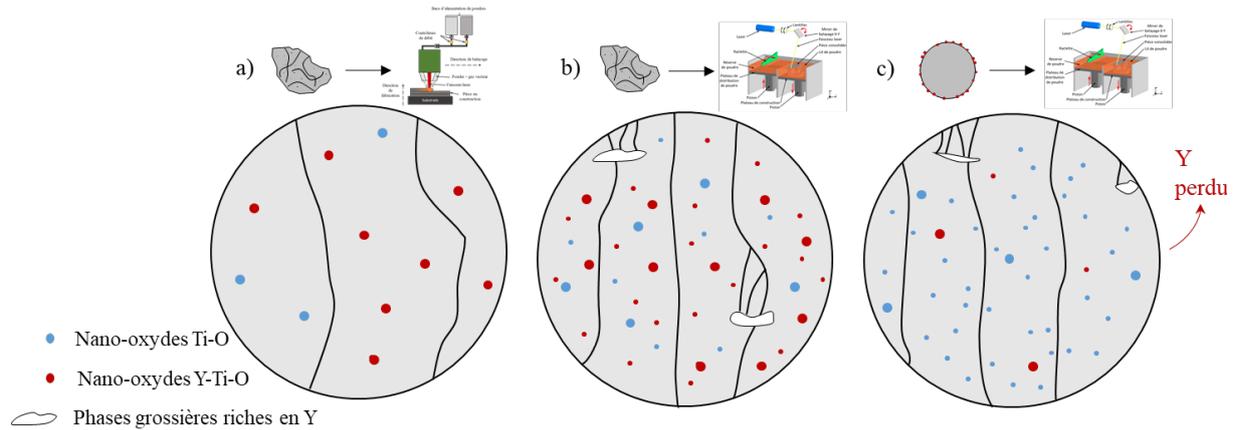


Figure IV-13 : Schéma de la microstructure des aciers ODS élaborés en DMD à partir de la poudre co-broyée (a), en SLM à partir de la poudre co-broyée (b), et en SLM à partir de la poudre composite (c).

L'analyse des nanoparticules avec le MET (Figure IV-10) permet de faire apparaître 2 populations de taille de particules, centrées sur un rayon de 5 nm et 15 nm respectivement. De plus, l'observation de particules de 2 nm ayant une relation d'orientation avec la matrice (Figure IV-11) suggère que certaines d'entre elles se forment en phase solide, après la solidification. La précipitation des ODS par LAM peut donc faire entrer en jeu deux mécanismes complémentaires. Dans un premier temps, une précipitation dans le bain fondu donnant naissance à des particules plus grossières en raison de la diffusion accélérée en phase liquide. Dans un second temps, une précipitation en phase solide d'éléments restés en solution dans la matrice, qui peut être entraînée par les multiples passages du laser qui gardent les couches solidifiées à hautes températures pendant un certain temps.

Dans la littérature, plusieurs images en microscopie électronique de la distribution des nano-oxydes sont fournies pour les aciers ODS obtenus par LAM, mais très peu de valeurs de densité sont données, ce qui peut parfois être trompeur. Pour une fraction volumique f_v de renforts ajoutés égale entre un matériau 1 et un matériau 2 ($f_{v,1} = f_{v,2}$), et en supposant qu'elle soit entièrement responsable de la nano-précipitation observée, on peut déduire de l'équation IV-1 la relation suivante :

$$Densité_1 = Densité_2 \times \left(\frac{r_{moy,2}}{r_{moy,1}} \right)^3 \quad (IV-2)$$

Une différence d'un ordre de grandeur sur le rayon moyen des particules induit une différence de trois ordres de grandeurs sur la densité des précipités. Les rayons moyens des nano-oxydes mesurés dans les aciers ODS conventionnels sont d'environ 1 à 3 nm, ce qui correspond à un écart d'environ un ordre de grandeur au moins par rapport aux rayons moyens mesurés dans les matériaux ODS obtenus par LAM. Dans cette étude, les estimations des ordres de grandeur de densité proposées corroborent bien cette différence. Celle-ci se révèle 2 à 4 ordres de grandeurs inférieure à celle des aciers ODS conventionnels ($10^{23} - 10^{24} \text{ m}^{-3}$ contre $\sim 10^{21} \text{ m}^{-3}$ en LAM avec les caractérisations MET, et 10^{19} à 10^{20} m^{-3} avec les caractérisations

MEB). Les mesures SAXS permettent quant à elles de confirmer sans ambiguïté la faible densité de nano-oxydes dans les aciers ODS obtenus par LAM.

Ainsi, bien que la fraction volumique de renforts Y_2O_3 ait été augmentée dans la poudre composite par rapport aux aciers ODS conventionnels (0,5 % au lieu de 0,2 à 0,3 %), et que l'utilisation de celle-ci en SLM permette d'affiner les nano-oxydes, l'état de la nano-précipitation ne s'en trouve pas suffisamment amélioré. Peu importe le type de poudre utilisée avec les procédés LAM, l'ajout de renforts Y_2O_3 ne permet pas d'obtenir un acier ODS avec une nano-précipitation suffisamment fine et dense, ce qui n'est pas le cas pour les ODS obtenus par Cold Spray où la matière ne passe pas par une phase liquide.

IV.3 Nano-précipitation dans les aciers ODS obtenus par Cold Spray

En gardant la poudre à l'état solide lors du procédé, le Cold spray a un fort potentiel pour engendrer une nano-précipitation fine et dense, en particulier avec une poudre co-broyée. D'autres auteurs ont observé des nano-oxydes Y-Ti-O de quelques dizaines de nanomètres dans un dépôt ODS projeté par cold spray avec une poudre GARS [8], semblable à la poudre STARS utilisée dans ces travaux. Cette section se consacre à l'étude de la nano-précipitation dans ces différents matériaux obtenus par cold spray. Ceux-ci sont présentés dans le schéma en Figure IV-14.

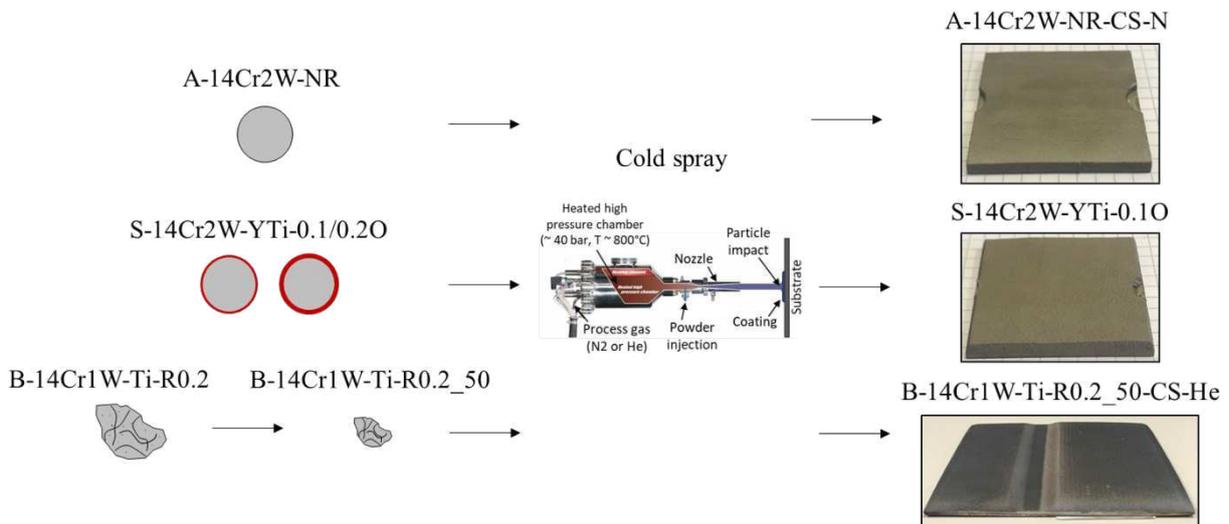


Figure IV-14 : Illustration des poudres et matériaux cold spray étudiés dans cette section.

IV.3.1 Diffusion des rayons-X aux petits angles

Hormis la précipitation grossière décrite dans le chapitre III, les observations au MEB n'ont pas fait apparaître une large distribution homogène de nano-précipités s'étalant de 10 à 100 nm à l'intérieur des grains dans les dépôts cold spray. Contrairement aux matériaux obtenus

par LAM, la nano-précipitation ne sera pas étudiée au MEB et on passera directement aux techniques d'analyses fines. La SAXS permet de comparer facilement l'état de la nano-précipitation des différents matériaux, avec elle on pourra déterminer les dépôts cold spray les plus intéressants pour les observations au MET.

La Figure IV-15a et Figure IV-16a montrent les données expérimentales et les courbes ajustées obtenues en mesurant l'intensité diffusée SAXS des matériaux élaborés par cold spray, à partir des poudres non renforcée, STARS et co-broyée (respectivement **A-14Cr2W-NR**, **S-14Cr2W-YTi-0.1/0.2O**, **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50**). La Figure IV-15b et la Figure IV-16b ne montrent que les courbes ajustées pour faciliter la lisibilité. Les valeurs ajustées de paramètres du modèle sont disponibles en Annexe 2 pour chaque matériau.

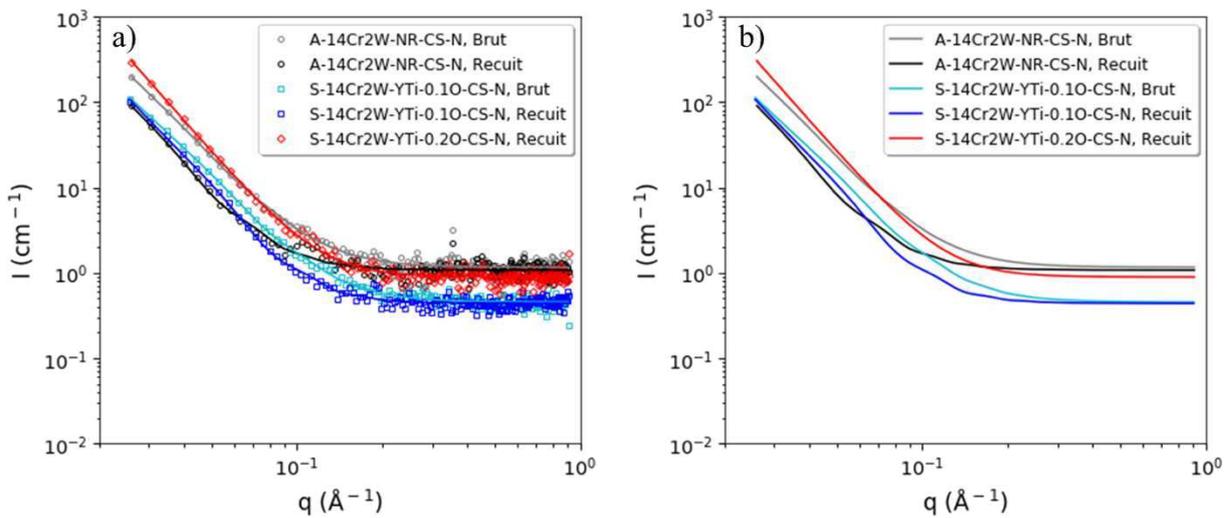


Figure IV-15 : Signaux SAXS expérimentaux et ajustés (a), et ajustés seuls (b) des aciers obtenus par cold spray à partir des poudres non renforcées et ODS STARS fournies par CEIT (**A-14Cr2W-NR** et **S-14Cr2W-YTi-0.1/0.2O**).

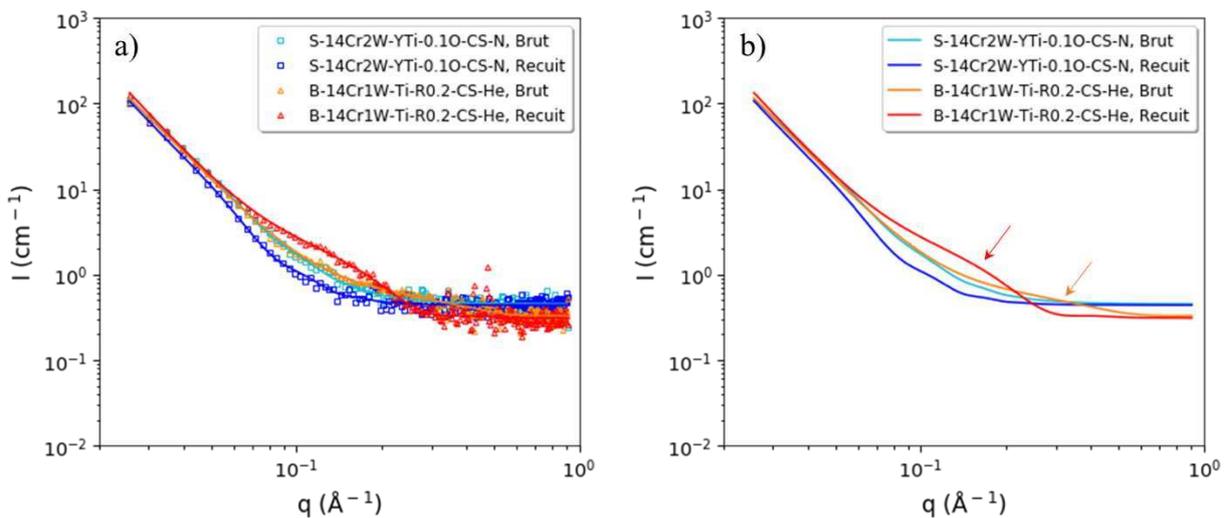


Figure IV-16 : Signaux SAXS expérimentaux et ajustés (a), et ajustés seuls (b) des aciers obtenus par cold spray à partir de la poudre co-broyée (**B-14Cr1W-R0.2_50**) et STARS (**S-14Cr2W-YTi-0.1**).

Les courbes de la Figure IV-15 peuvent être interprétées de la même manière que les courbes SAXS des matériaux obtenus par SLM. Elles ont toutes une allure très semblable, mais sur aucune d'elles n'apparaît une région bombée caractéristique des nano-oxydes. Les valeurs ajustées de fraction volumique sont inférieures à 0,03 %. Les données expérimentales peuvent même être ajustées correctement avec les seules contributions de Porod et de la constante de Laue qui peuvent être légèrement différentes suivant la chimie ou la microstructure du matériau. Les dépôts ODS obtenus à partir des poudres STARS ne montrent pas un signal différent des aciers non renforcés, en particulier au niveau de la région caractéristique des nano-oxydes. Les aciers obtenus par cold spray à partir des poudres STARS ne disposent pas non plus d'une nano-précipitation fine et dense, comparable à celle des aciers ODS conventionnels.

En revanche, le dépôt ODS recuit projeté à partir de la poudre co-broyée présente une population de nano-précipités très intéressante. Les courbes de la Figure IV-16 comparent le dépôt ODS brut et recuit, projetés à partir de la poudre **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50** et **S-14Cr2W-YTi-0.10**. On distingue clairement une région caractéristique des nano-oxydes très fins dans le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** recuit, indiquée sur la Figure IV-16b par une flèche rouge. Sur la courbe de ce même matériau brut de projection (**B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** brut), on peut même distinguer une légère région bombée à plus grand q , indiquée sur la Figure IV-16b par une flèche orange. Les paramètres ajustés du modèle représentant les caractéristiques de la population de nano-oxydes sont résumés dans le Tableau IV-4 pour les dépôts issus de la poudre co-broyée.

Caractéristiques des nano-oxydes	B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He	B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He
	Brut	Recuit
Rayon moyen (nm)	0,60	1,3
Fraction volumique (%)	0,53	0,33
Densité (m ⁻³)	$5,86 \times 10^{24}$ *	$3,58 \times 10^{23}$ *

Tableau IV-4 : Caractéristiques de la population de nano-oxydes dans les matériaux ODS cold spray **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** brut et recuit, déterminées à partir de l'ajustement des courbes SAXS. Le symbole * signifie que la valeur est calculée à partir des deux autres grandeurs.

Dans le dépôt brut de projection issu de la poudre co-broyée, on peut mesurer une densité très élevée de nanoparticules avec un rayon inférieur à 1 nm. Une telle population est souvent obtenue en SANS ou en SAXS, avant consolidation. Mathieu Ratti avait aussi identifié dans des poudres broyées des objets de ce type, que l'on peut appeler ODNI (Objets Diffusants Non Identifiés, amas diffusants instables et non identifiés liés peut-être aux dislocations, interstitiels, lacunes...) [9]. Dès 1995, Okuda et al. avaient aussi observé en SAXS des intensités diffusées à grand q [10]. Dans ses travaux de thèse, Gabriel Spartacus a aussi mis en évidence cette diffusion qui n'est pas directement corrélable à la présence d'amas riches en Y-O observés en SAT avant consolidation (en densité d'au moins un ordre de grandeur plus faible) [11]. Les mesures SAXS sur le matériau brut de projection permettent d'identifier une population d'amas ultrafins, mais pas de la quantifier de manière fiable. Un recuit à 1100 °C pendant 30 min permet

de stabiliser la distribution des nano-oxydes autour d'un rayon moyen de 1,3 nm et d'une densité de $3,58 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Le dépôt cold spray recuit issu de la poudre co-broyée (**B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** recuit) possède donc un très bon état de précipitation. La distribution des nano-oxydes dans ce matériau est caractérisée par MET.

IV.3.2 Caractérisations au MET

La dispersion des nano-oxydes les plus fins est étudiée au MET sur une lame mince extraite selon la direction de construction, dans le dépôt cold spray projeté à partir de la poudre ODS co-broyée, et recuit à 1100 °C pendant 30 min (**B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** recuit). D'après les analyses SAXS, seul ce dépôt dispose d'une distribution de nano-oxydes ultrafins, caractéristiques des aciers ODS. Le dépôt brut n'a pas été caractérisé. La Figure IV-17 présente des images MET à différents grossissements, montrant les nano-oxydes dans le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS** recuit.

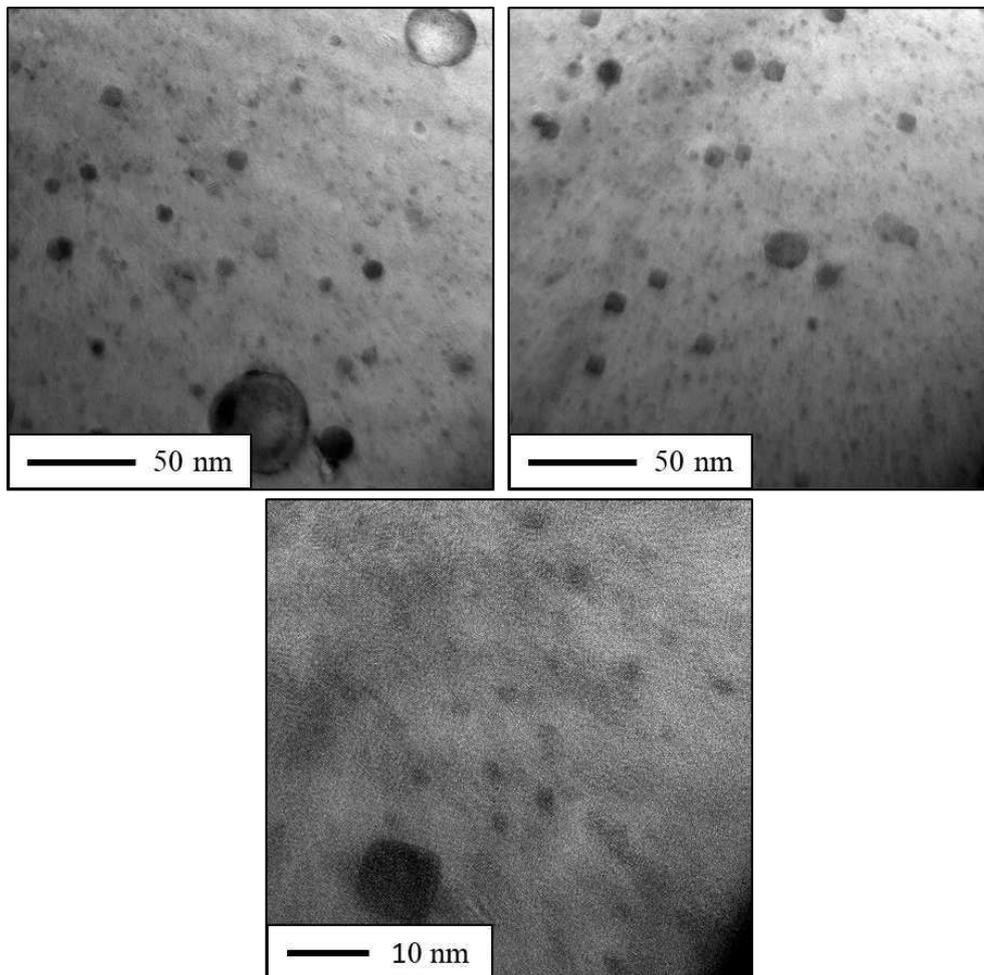


Figure IV-17 : Images MET des nanoparticules dans le matériau cold spray obtenu à partir de la poudre co-broyée (**B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS**) et recuit (grossissement $\times 200k$ et $\times 800k$).

Deux populations de nanoparticules apparaissent très clairement dans le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** recuit. Une population de nano-précipités ultrafins semblable à ceux présents dans le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**, et une population de précipités un peu plus large d'une taille comprise entre 5 et 10 nm. Quelques précipités plus grossiers d'une taille pouvant aller jusqu'à 50 nm peuvent aussi être présents mais en plus faible densité. Parmi les précipités d'une taille comprise entre 5 et 10 nm, on distingue des formes cubiques qui rappellent la précipitation de pyrochlore déjà observée dans les aciers ODS [1], mais aussi des formes plus sphériques.

La distribution en taille de cette population a été déterminée à partir d'images MET par la méthode « Weka » décrite dans le chapitre 2. Un total de 444 objets a été compté sur une surface de 79 360 nm², et la résolution des images analysées est de 3,6 pixels / nm. Cette distribution en taille est présentée sur le graphique de la Figure IV-18.

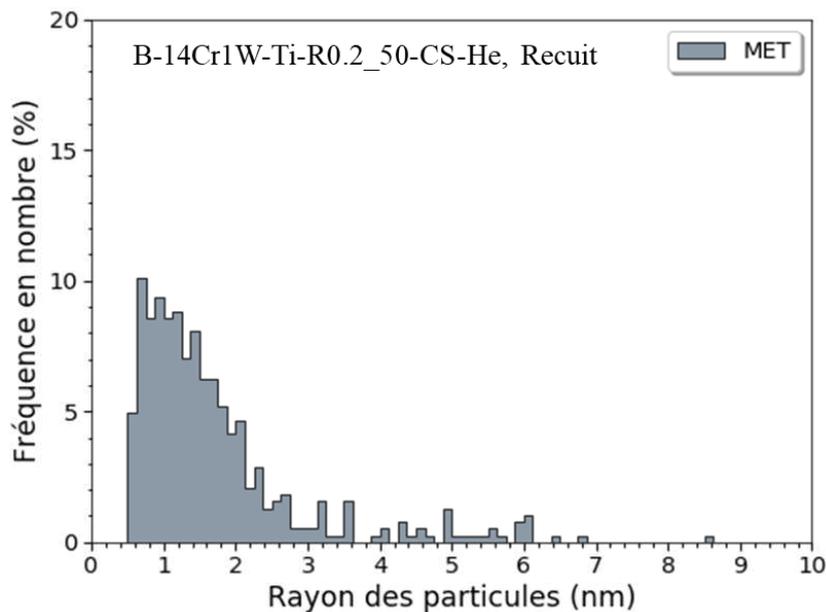


Figure IV-18 : Distribution en taille des nanoparticules observées au MET dans le matériau obtenu par cold spray à partir de la poudre co-broyée et recuit (**B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS**).

Sur la Figure IV-18, on peut constater que les nanoparticules ont pour la plupart un rayon compris entre 0,5 et 3 nm, et que peu de particules avec un rayon supérieur à 6 nm sont observées. Le rayon moyen des nano-précipités mesurés par MET dans le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** recuit est de 1,73 nm. L'épaisseur de cette lame n'a pas été mesurée, mais en supposant qu'elle soit égale à 100 nm (épaisseur classique des lames MET), la densité de nano-oxydes est de $5,59 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

La nature chimique des nanoparticules a été étudiée grâce à des analyses EDX au MET. La cartographie présentée en Figure IV-19 montre une majorité de nano-oxydes contenant du titane et de l'yttrium. Les oxydes détectés ont une taille comprise entre 5 et 15 nm, mais les nano-oxydes les plus fins n'ont pas pu être analysés chimiquement. Sur la Figure IV-19, une particule riche en titane mais ne contenant pas d'yttrium est aussi présente. Elle est mise en

évidence par la flèche rouge et les cercles blancs. Ce genre de particule Ti-O est rarement observé à l'intérieur des grains d'aciers ODS au MET, ce qui constitue une différence notable par rapport aux matériaux conventionnels et pourrait être le signe de séquences de précipitation sensiblement différentes entre les matériaux obtenus par CIC et ceux par Cold Spray.

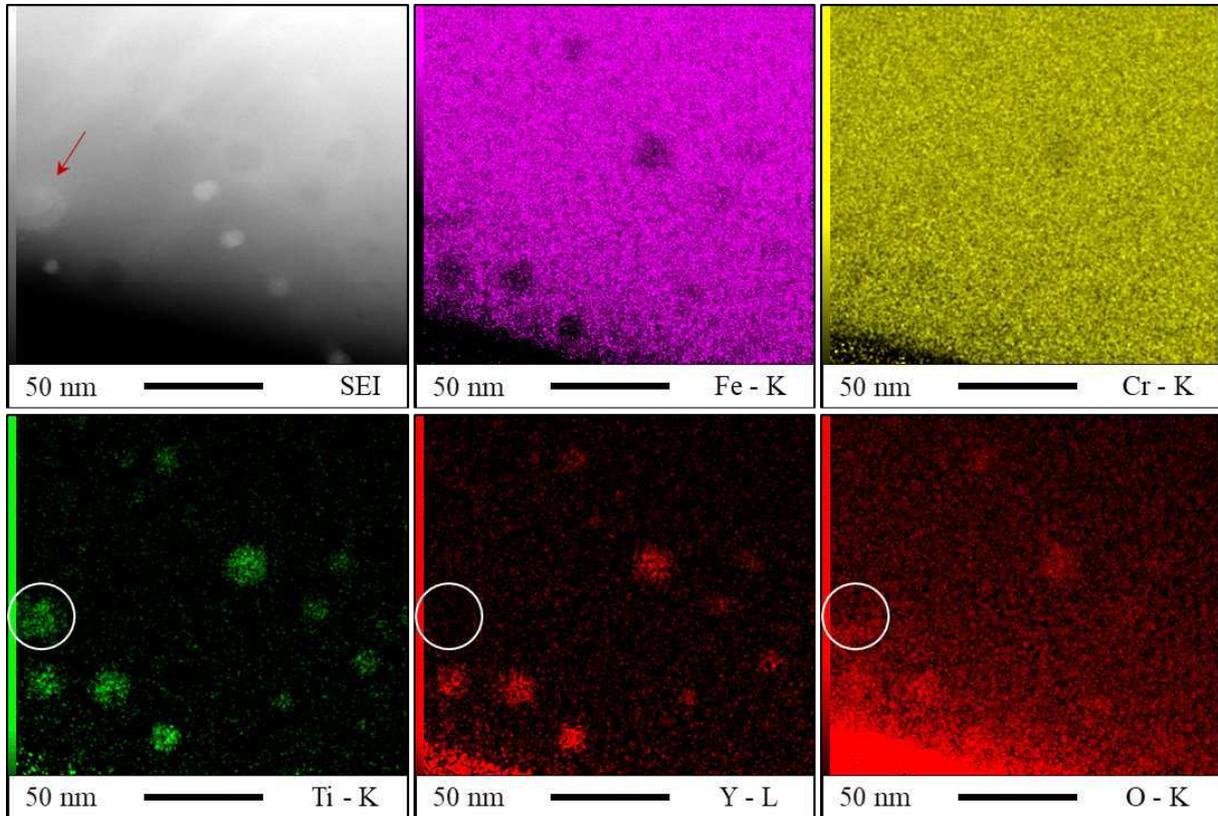


Figure IV-19 : Cartographie EDX des nanoparticules réalisée en STEM sur le matériau obtenu par cold spray à partir de la poudre co-broyée et recuit (B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS).

IV.3.3 Discussion et conclusion partielle

En conservant la poudre à l'état solide lors du procédé et en introduisant une déformation supplémentaire, le cold spray est une technique ayant un fort potentiel pour obtenir des aciers ODS avec une précipitation ultrafine et dense. Néanmoins, seule une poudre ODS conventionnelle co-broyée permet d'atteindre un tel état de précipitation après projection.

En effet, la poudre STARS pré-alliée avec tous les éléments d'additions avant atomisation (Y et Ti compris), puis oxydée à différentes teneurs pour apporter l'oxygène, ne permet pas d'obtenir une population dense de nano-oxydes. Les analyses SAXS ne montrent aucune différence entre les poudres STARS et la poudre non renforcée, brute de déposition cold spray ou après recuit.

En revanche, les dépôts cold spray issus de la poudre ODS co-broyée font apparaître clairement deux catégories de nano-oxydes après recuit : les nano-oxydes ultrafins (< 5 nm) typiques des aciers ODS conventionnels, et les nano-oxydes plus larges (5 – 15 nm, parfois même jusqu'à 50 nm). Ces derniers semblent être un mélange de phases pyrochlores plus

grossières et d'oxydes de titane. L'acier obtenu par CIC présente une nano-précipitation semblable à celle du dépôt Cold Spray, mais la population de nano-oxydes « plus grossiers » à l'intérieur des grains ne semble pas apparaître dans l'ODS CIC avec la même ampleur. L'origine de cette deuxième population de nano-oxydes plus grossiers dans le matériau cold spray n'est pas claire à ce stade.

La Figure IV-20 compare les courbes SAXS mesurées sur chacun de ces matériaux. Les régions bombées caractéristiques des nanoparticules dans les aciers obtenus par CIC et CS sont indiquées par les flèches noire et bleue respectivement.

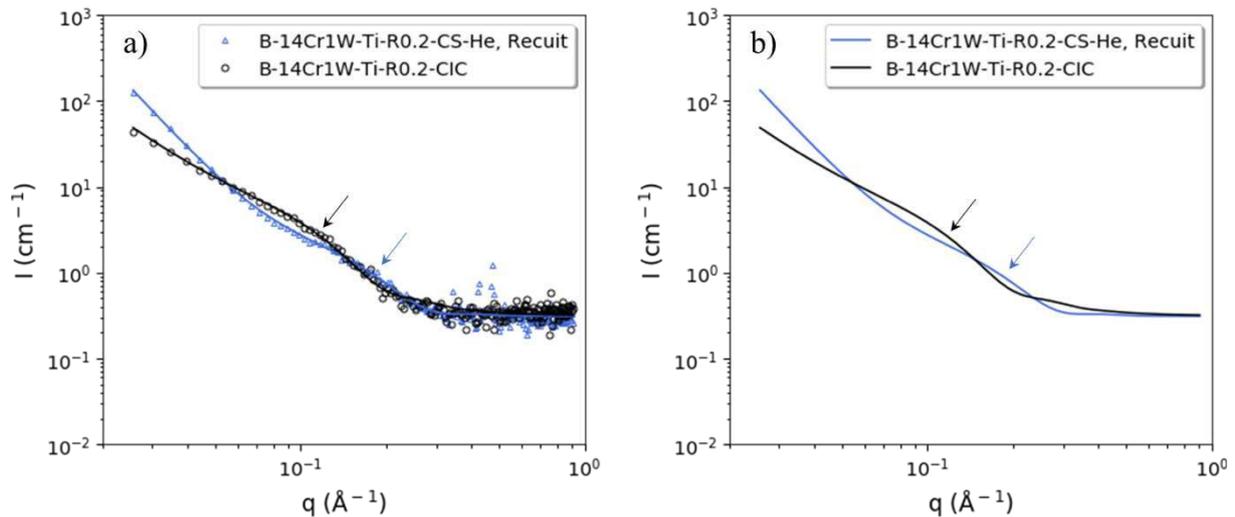


Figure IV-20 : Comparaison des signaux SAXS expérimentaux et ajustés (a), et ajustés seuls (b), des matériaux ODS obtenus par CIC et cold spray.

La région bombée apparaît à plus grand q dans l'acier obtenu par Cold Spray comparée à l'acier obtenu par CIC, ce qui indique que les nanoparticules diffusantes ont en moyenne un rayon plus faible dans le matériau Cold Spray (rayon moyen de 2,02 nm dans l'ODS CIC contre 1,3 nm dans l'ODS Cold Spray après ajustement). Le volume de matériau sondé en SAXS est relativement conséquent et on peut considérer que l'analyse globale est plus représentative qu'en MET. Les analyses SAXS montrent aussi que la densité de nanoparticules est plus élevée dans l'acier obtenu par cold spray que dans l'acier obtenu par CIC. Ceci n'est pas démenti par les analyses MET même si par Cold Spray la distribution semble plus étalée.

Trois principales hypothèses sont avancées dans ce travail pour expliquer les différences entre l'état de précipitation des aciers **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** :

- Le titane a tendance à être attiré par les surfaces libres dans une matrice de fer [12], [13]. Lors de la chauffe en CIC, celui-ci pourrait donc partiellement migrer aux surfaces des particules de poudre. En cold spray, ces surfaces libres sont supprimées (ou réduites) par les mécanismes d'adhésions à froid entre les particules de poudres, ce qui réduirait cette possibilité lors de la chauffe. Il peut

localement en résulter des ratios différents entre les teneurs en yttrium, titane et oxygène dans les deux matériaux lorsque la précipitation a lieu.

- La sélection des particules de poudre plus fines ($< 50 \mu\text{m}$ utilisée pour le cold spray) peut modifier les ratios entre les teneurs en yttrium, titane et oxygène par rapport au matériau consolidé par CIC. Le procédé cold spray peut éventuellement entraîner une oxydation plus ou moins importante que le procédé CIC et donc aussi modifier les ratios entre les teneurs de ces éléments chimiques.
- Le surplus de déformation introduit par la sélection des grains de poudre plus fins et/ou par le procédé cold spray peut générer une plus grande quantité de dislocations et donc de sites de nucléation pour la précipitation. Ceci peut contribuer à raffiner la population de nano-oxydes, et rejoint les conclusions de l'étude sur l'influence de la durée de broyage (section IV.1.2).

Le matériau ODS obtenu par Cold Spray présente une nano-précipitation très fine et très dense après recuit. Cette état de précipitation particulièrement intéressant a été caractérisé par des analyses SAXS et MET qui sont cohérentes entre elles, donnant des valeurs de rayon moyen proches (1,30 nm en SAXS et 1,73 nm en MET). Les valeurs de densité semblent un peu plus éloignées ($3,58 \times 10^{23}$ en SAXS contre $5,59 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ en MET). Il est probable que les valeurs de densités obtenues au MET soient un peu sous-estimées.

Cette nano-précipitation dans les aciers ODS obtenus par cold spray laisse penser que ces matériaux peuvent avoir des propriétés mécaniques à chaud et une résistance aux dommages d'irradiation intéressantes.

IV.4 Conclusion du chapitre IV

Un des objectifs majeurs de ce travail de thèse était d'obtenir des aciers par fabrication additive ayant une population fine et dense de nano-oxydes dans la matrice. L'étude de la nano-précipitation dans des matériaux conventionnels a permis d'établir un état de référence, ainsi que de mettre en évidence l'importance et l'influence de l'étape de co-broyage sur celle-ci. L'étude des matériaux obtenus par LAM montre que ces procédés sont incapables de conduire à une précipitation fine et homogène malgré les améliorations apportées en ce sens. Il en résulte une nano-précipitation relativement grossière et trop peu dense, probablement composée de différentes nature d'oxydes (oxydes de titane, pyrochlore Y-Ti-O...). Le procédé cold spray permet d'obtenir des matériaux avec une population de nano-oxydes très intéressante et semblable aux aciers ODS conventionnels, mais seulement avec une poudre co-broyée. La poudre STARS projetée par cold spray conduit à des résultats similaires aux matériaux obtenus par LAM. Malgré les divers efforts de recherche pour éviter la mécano-synthèse, en y incluant ces travaux, cette étape semble incontournable pour obtenir des aciers ODS renforcés avec des oxydes d'yttrium nanométriques en grande densité.

Les caractérisations à des échelles complémentaires présentées dans ce chapitre et le précédent permettent d'obtenir une vision relativement complète des caractéristiques microstructurales des différents matériaux. On verra dans le chapitre suivant que les essais mécaniques de traction à chaud vont dans le sens des différentes conclusions avancées jusqu'ici.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] J. Ribis and Y. de Carlan, “Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 1, pp. 238–252, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2011.09.042.
- [2] J. C. Walker, K. M. Berggreen, A. R. Jones, and C. J. Sutcliffe, “Fabrication of Fe-Cr-Al Oxide Dispersion Strengthened PM2000 Alloy Using Selective Laser Melting,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 11, no. 7, pp. 541–546, Jul. 2009, doi: 10.1002/adem.200800407.
- [3] T. Boegelein, S. N. Dryepontd, A. Pandey, K. Dawson, and G. J. Tatlock, “Mechanical response and deformation mechanisms of ferritic oxide dispersion strengthened steel structures produced by selective laser melting,” *Acta Mater.*, vol. 87, pp. 201–215, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2014.12.047.
- [4] E. Vasquez *et al.*, “Elaboration of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr stainless steel by selective laser melting,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 267, pp. 403–413, May 2019, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2018.12.034.
- [5] T. DebRoy *et al.*, “Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 92, pp. 112–224, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
- [6] M. Ma, Z. Wang, and X. Zeng, “A comparison on metallurgical behaviors of 316L stainless steel by selective laser melting and laser cladding deposition,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 685, pp. 265–273, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.msea.2016.12.112.
- [7] P. Deng, M. Karadge, R. B. Rebak, V. K. Gupta, B. C. Prorok, and X. Lou, “The origin and formation of oxygen inclusions in austenitic stainless steels manufactured by laser powder bed fusion,” *Addit. Manuf.*, vol. 35, p. 101334, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101334.
- [8] M. Lenling *et al.*, “Manufacturing Oxide Dispersion-Strengthened (ODS) Steel Fuel Cladding Tubes Using the Cold Spray Process,” *JOM*, vol. 71, no. 8, pp. 2868–2873, Aug. 2019, doi: 10.1007/s11837-019-03582-w.
- [9] M. Ratti, D. Leuvrey, M. H. Mathon, and Y. de Carlan, “Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 386–388, pp. 540–543, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.12.171.
- [10] T. Okuda and M. Fujiwara, “Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel,” *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995.
- [11] G. Spartacus, “Evolution des nano-oxydes et de la microstructure au cours du procédé de fabrication d’aciers renforcés par dispersion d’oxydes,” Université Grenoble Alpes, 2020.
- [12] J. M. Roussel, G. Trégliia, and B. Legrand, “Surface Segregation Maps Derived from Tight-Binding Ising Model,” *Solid State Phenom.*, vol. 172–174, pp. 1008–1015, Jun. 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.172-174.1008.
- [13] A. R. Miedema, “Surface energies of solid metals,” *Surf. Energ. Solid Met.*, 1978.

Chapitre V.

Analyses des propriétés de traction des matériaux obtenus par fabrication additive

« Se tromper est humain, persister dans son erreur est diabolique »
Saint Augustin D'Hippone

*« Tuer une erreur est un service aussi bon que,
parfois même, meilleur que l'établissement d'une vérité ou d'un fait nouveau »*
Charles Darwin

Les chapitres précédents ont permis d'établir les principales caractéristiques microstructurales des aciers ODS obtenus à partir des différents couples poudre – procédé. Elles permettent d'anticiper en partie leur comportement. L'objectif de ce chapitre est d'obtenir une évaluation des propriétés mécaniques à la température ambiante et à chaud pour sélectionner les matériaux les plus pertinents. Cela permettra de vérifier si les propriétés obtenues sont conformes à ce qui était attendu au vu des caractéristiques microstructurales et conforter les analyses proposées précédemment.

Contenu du chapitre

V.1	Propriétés mécaniques des aciers ODS conventionnels	181
V.1.1	Essais de traction à chaud	181
V.1.2	Observation des faciès de rupture.....	183
V.1.3	Conclusion partielle.....	184
V.2	Propriétés mécaniques des aciers ODS LAM.....	185
V.2.1	Essais de traction à chaud	185
V.2.2	Observation des faciès de rupture.....	188
V.2.3	Conclusion partielle.....	189
V.3	Propriétés mécaniques des aciers ODS cold spray.....	190
V.3.1	Essais de traction à chaud	190
V.3.2	Observation des faciès de rupture.....	193
V.3.3	Conclusion partielle.....	196
V.4	Modélisation de la limite d'élasticité à température ambiante.....	197
V.4.1	Contrainte de friction du réseau cristallin	197
V.4.2	Durcissement par solution solide.....	198
V.4.3	Durcissement par les joints de grains.....	198
V.4.4	Durcissement par les dislocations.....	199
V.4.5	Durcissement par les précipités	200
V.4.6	Analyse des contributions au durcissement structural.....	201
V.5	Conclusion du chapitre V	203
	Bibliographie du chapitre V	205

V.1 Propriétés mécaniques des aciers ODS conventionnels

Cette partie présente les essais mécaniques de traction réalisés sur le matériau obtenu par CIC à partir de la poudre co-broyée (**B-14Cr1W-Ti-R0.2**). Ceci permet d'établir une référence pour la comparaison avec les matériaux obtenus par fabrication additive. Elle sera aussi l'occasion de rappeler la compréhension des propriétés mécaniques des aciers ODS conventionnels dans la littérature existante. Le schéma présenté en Figure V-1 rappelle la gamme de fabrication des matériaux testés dans cette section.

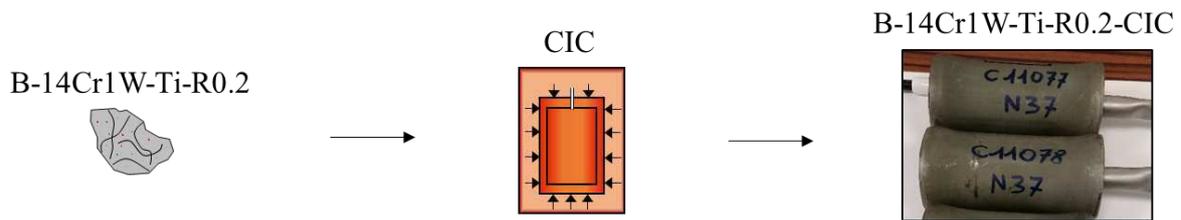


Figure V-1 : Illustration du chemin de fabrication de l'acier ODS conventionnel testé en traction.

V.1.1 Essais de traction à chaud

Les propriétés mécaniques des aciers ODS ont largement été caractérisées dans la littérature [1]–[3]. L'acier ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** servant de référence pour cette thèse a été testé en traction à 20 °C, 550 °C, 650 °C, et 700 °C. La Figure V-2a présente les courbes conventionnelles contrainte – déformation obtenues. La Figure V-2b présente l'évolution de la limite élastique ($R_{p0,2}$), de la résistance mécanique (R_m), et de l'allongement à rupture (A) en fonction de la température.

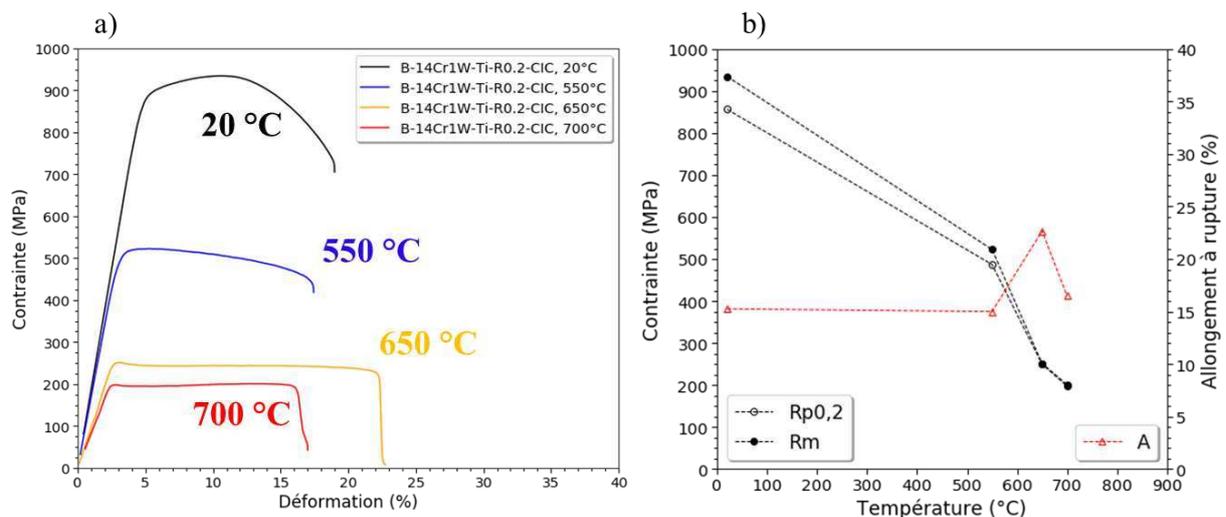


Figure V-2 : Courbes conventionnelles de traction de 20 °C à 700 °C de l'acier **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** (a), et évolution des propriétés mécaniques avec la température (b).

La totalité des données et résultats des essais de tractions réalisés dans cette thèse sont résumés dans l'Annexe 3.

L'acier **B-14Cr1W-Ti-R0.2** possède un $R_{p0,2}$ de 856 MPa à 20 °C et de 249 MPa à 650 °C. Dans la littérature, la plupart des nuances étudiées sont filées ou laminées à chaud, mais il existe plusieurs résultats sur des nuances CIC. Ainsi, avec un acier ODS de même composition obtenu par CIC, renforcé avec 0,3 % d' Y_2O_3 et contenant 0,27 % de Ti, Dadé obtient un $R_{p0,2}$ de 1085 MPa à 20 °C et de 318 MPa à 650 °C [3]. De même, pour un taux de renforts de 0,3 % en Y_2O_3 et une teneur de 0,16 % en Ti, Boulmat obtient un $R_{p0,2}$ de 875 MPa à 20 °C et de 272 MPa à 650 °C sur un autre acier ODS avec une composition identique, consolidé par CIC [4]. L'allongement à rupture de l'acier **B-14Cr1W-Ti-R0.2** est relativement similaire à celui des matériaux de la littérature. L'acier ODS obtenu par CIC dans nos travaux possède des propriétés mécaniques typiques des aciers ODS conventionnels. Sa résistance mécanique est légèrement plus faible en raison de ses teneurs en Y_2O_3 et en Ti moins élevées (respectivement 0,2 % et 0,15 %) dans ce matériau. Ceci est cohérent avec les valeurs de densité de nano-oxydes un peu plus faibles mesurées dans le chapitre IV comparées aux densités généralement obtenues dans les aciers ODS conventionnels.

Les aciers ODS obtenus par filage ou laminage à chaud ont généralement un $R_{p0,2}$ et un R_m plus élevés que les nuances CIC à basses et moyennes températures (jusqu'à 700 °C environ). Cette écart peut diminuer à plus hautes températures. Ceci est dû à l'écroutissage provoqué par la déformation lors du filage qui induit une grande densité de dislocations. Il a été montré que dans ces matériaux filés, le durcissement structural dû à la précipitation et aux dislocations étaient du même ordre de grandeur à température ambiante, autour de 400 MPa [5]. Dadé obtient un $R_{p0,2}$ de 1175 MPa à 20 °C et de 399 MPa à 650 °C pour sa nuance ODS de référence obtenue par filage (différence de ~ 90 MPa et ~ 80 MPa respectivement par rapport à sa nuance CIC) [3]. Une propriété commune généralement obtenue pour toutes les nuances ODS est un pic de ductilité autour de 600 °C – 650 °C. Toutefois, les nuances filées présentent une ductilité beaucoup plus faible dans le sens transverse à l'extrusion que dans le sens longitudinal.

Une autre propriété communément retrouvée dans les aciers ODS est la chute de la limite élastique (et résistance mécanique) entre 400 °C et 500 °C, comme le montre la Figure V-2b. A plus basse température (< 400 °C), ces propriétés mécaniques décroissent plus lentement et la déformation est principalement gouvernée par des mécanismes intra-granulaires [3], [4]. A partir d'environ 400 °C, des mécanismes de déformations thermiquement activés peuvent avoir lieu (effet Portevin - Le Chatelier, franchissement des obstacles par les dislocations facilité, glissement aux joints de grains). Les mécanismes de déformations inter-granulaires semblent majoritaires à partir de 600 °C [3].

Les faciès de rupture de certaines éprouvettes testées en traction ont été observés et sont décrits par la suite.

V.1.2 Observation des faciès de rupture

Les faciès de rupture après essai de traction effectué à température ambiante et à 650 °C sur le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-C1C** sont présentés dans la Figure V-3. Les images à faible grandissement permettent de confirmer les mesures de coefficient de striction (Z) réalisées à partir d'un microscope optique et présentées dans le Tableau V-1. Les images à plus fort grandissement permettent de s'intéresser à certaines zones de ces faciès. Le coefficient de striction est défini par :

$$Z = 100 \times \frac{S_{Initiale} - S_{Fracture}}{S_{Initiale}} \quad (V-1)$$

Avec,

$S_{Initiale}$ la section initiale de l'éprouvette et $S_{Fracture}$ la section après rupture.

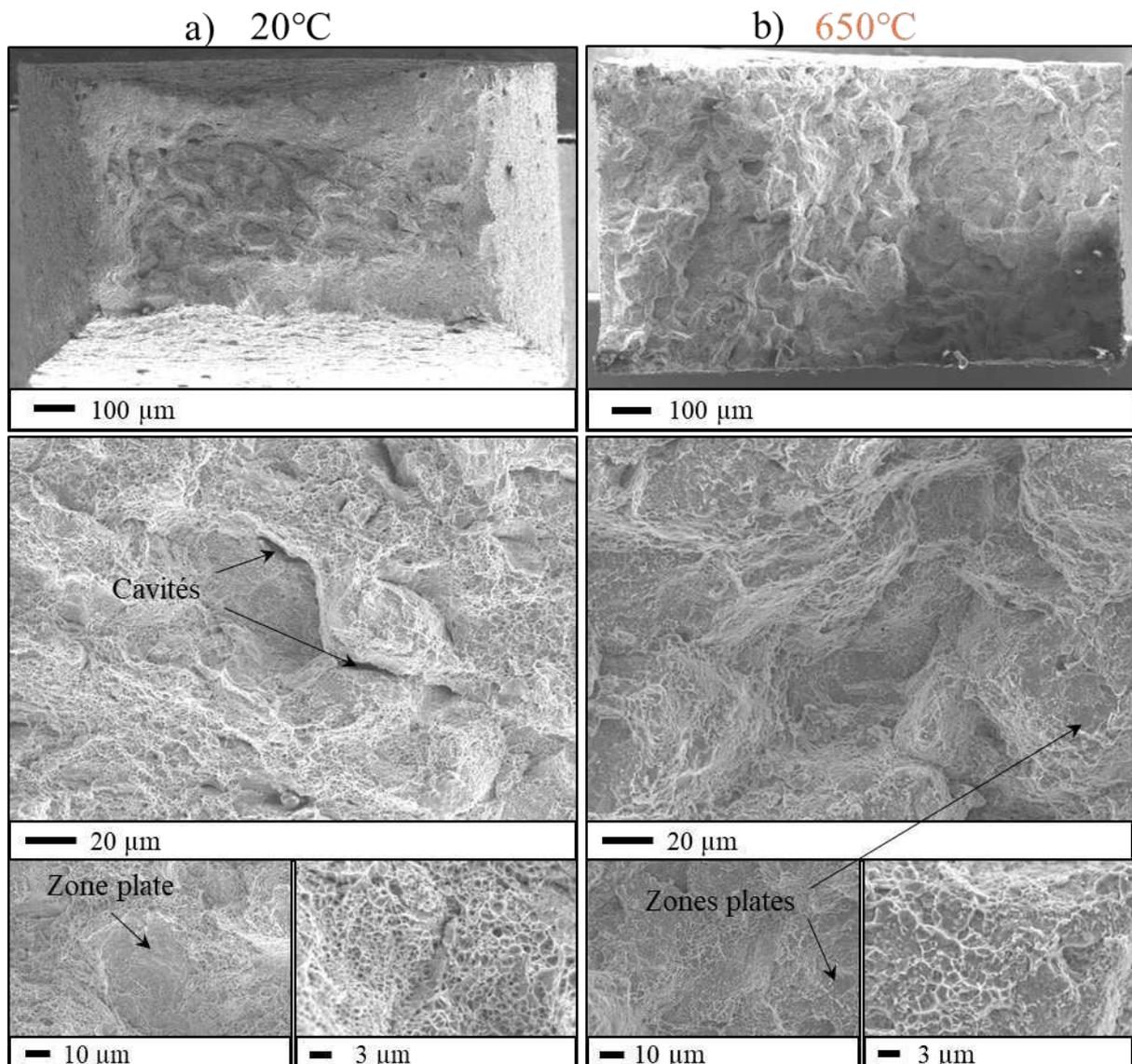


Figure V-3 : Faciès de rupture après traction du matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-C1C** à 20 °C (a) et 650 °C (b).

B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC			
	20 °C	650 °C	700 °C
Z (%)	57,31 ± 0,15	23,59 ± 0,04	21,98 ± 0,04

Tableau V-1 : Coefficient de striction après traction du matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**.

A température ambiante, le faciès de rupture est caractérisé par la présence de zones plates étirées et lisses, et par la présence de zones à cupules bien reconnaissables de tailles plus ou moins grandes. Les zones plates et lisses indiquent un comportement fragile localement. Les zones à cupules semblent majoritaires et sont caractéristiques d'un comportement ductile. Dadé et Boulmat entre autres avaient suggéré que les zones plates correspondent aux gros grains, alors que les zones à cupules seraient plus présentes dans les zones composées de grains micrométriques et sub-micrométriques [3], [4]. En effet, la taille de ces cupules correspond relativement bien à la taille des grains très fins observés dans ces aciers. On peut aussi observer des zones de décohésion faisant apparaître des cavités. Ces zones de décohésion font penser à un mécanisme d'endommagement inter-granulaire qui conduirait à la décohésion de certains des plus gros grains. Cette décohésion n'est toutefois pas généralisée puisque le faciès fait apparaître une striction importante et de nombreuses zones relativement ductiles.

A 650 °C, le faciès fait apparaître une rupture sous forme de marches (zone surélevée à gauche et plus basse à droite sur la première image de la Figure V-3b), ce qui a déjà été observé par Dadé [3]. La rupture semble se produire par décohésions successives à différents niveaux. A plus fort grandissement, ce faciès peut faire apparaître des « débris » au sein des cupules, en beaucoup plus grande ampleur qu'à température ambiante. Steckmeyer suggère que ces débris sont en réalité des grains micrométriques ou sub-micrométriques [2]. La décohésion de ces grains très fins serait associée à des mécanismes d'endommagement inter-granulaires à 650 °C.

La présence des précipités grossiers (carbures, oxydes de titane...) et leur influence sur les mécanismes d'endommagement n'ont pas été analysées dans cette thèse. Toutefois, Boulmat a observé des oxydes de titane ou de silicium grossiers dans des zones de clivage, ce qui tend à prouver l'effet nuisible de ces phases sur le comportement en rupture des aciers ODS [4].

V.1.3 Conclusion partielle

Bien que le fluage soit la propriété mécanique critique des composants d'intérêt pour les aciers ODS, les essais de traction permettent d'obtenir rapidement une bonne indication de leur comportement mécanique.

La résistance mécanique des aciers ODS est supérieure à celle des mêmes aciers sans renforts Y_2O_3 . Les propriétés mécaniques les plus élevées sont obtenues pour les populations de nano-oxydes les plus denses et les plus fines, puisque le durcissement structural par précipitation dépend de la distance moyenne entre obstacles aux mouvements des dislocations. Les nuances contenant une teneur en titane plus élevée, connu pour affiner la population de nano-oxydes, ont ainsi des propriétés mécaniques plus élevées, en particulier comparées aux

nuances avec des nano-précipités plus grossiers comme celles renforcées avec seulement des oxydes d'yttrium ou d'aluminium.

L'acier ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** obtenu dans ces travaux possède des propriétés mécaniques et un comportement conformes à ce que l'on pouvait attendre compte tenu des caractérisations microstructurales présentées dans les chapitres précédents. Ces propriétés serviront de référence pour la comparaison avec les aciers ODS obtenus par fabrication additive.

V.2 Propriétés mécaniques des aciers ODS LAM

Plusieurs auteurs ont effectué des essais mécaniques de tractions sur des aciers ODS obtenus par LAM [6]–[9]. Si les propriétés mécaniques semblent parfois correctes sur certains matériaux à température ambiante, les essais à chaud sont plutôt rares. L'effet durcissant des nano-renforts Y_2O_3 par rapport à un acier non renforcé n'est pas souvent mis en évidence. Cette section vise à éclaircir ces points pour préciser le potentiel des procédés LAM pour les aciers ODS. Le schéma présenté en Figure V-4 rappelle les poudres utilisées.

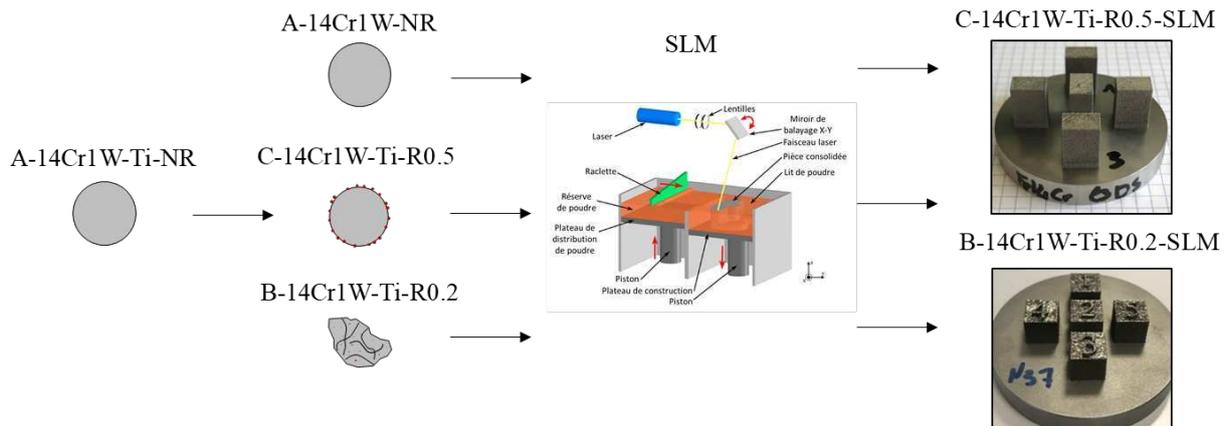


Figure V-4 : Illustration du chemin de fabrication des matériaux SLM.

V.2.1 Essais de traction à chaud

Les différents aciers ODS et non renforcés obtenus par SLM et DMD avec les paramètres optimisés pour chaque poudre (voir partie II-1-2-3) ont été testés mécaniquement en traction de 20 °C à 700 °C. Les essais de traction sur les matériaux DMD ne sont présentés que dans le résumé de tous les résultats en Annexe 3.

La Figure V-5a présente les courbes conventionnelles contrainte – déformation obtenues avec le matériau SLM issu de la poudre ODS co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.2**. Pour les essais de traction, elle a été tamisée à 50 μm avant consolidation pour réduire le taux de porosité. La Figure V-5b présente les courbes conventionnelles contrainte – déformation obtenues avec les matériaux SLM issus des poudres ODS composite **C-14Cr1W-Ti-R0.5** et non renforcée **A-14Cr1W-NR**.

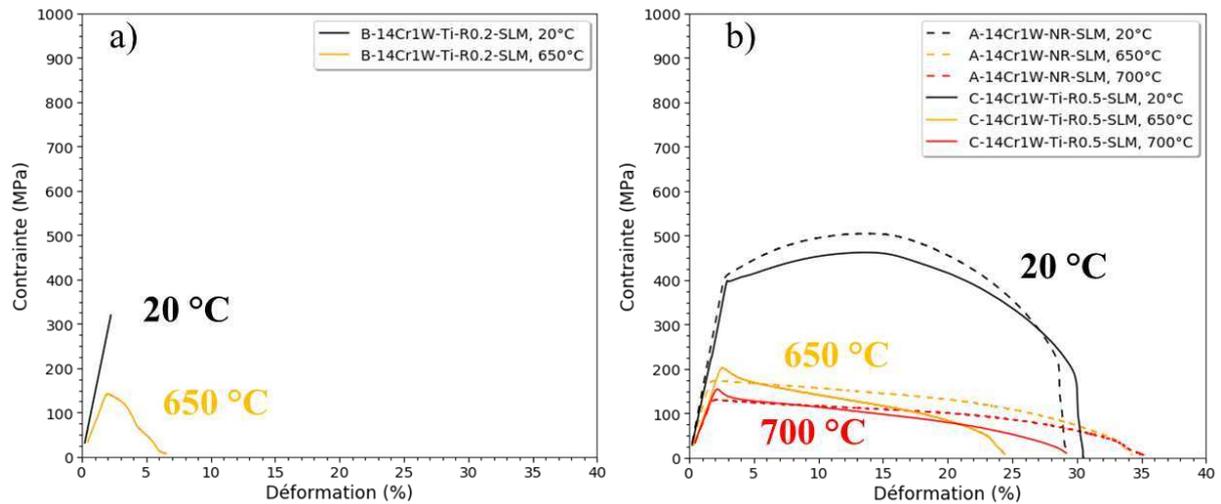


Figure V-5 : Courbes conventionnelles de traction à 20 °C et 650 °C de l'acier ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM** (a), et à 20 °C, 650 °C et 700 °C des aciers ODS **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** et non renforcé **A-14Cr1W-NR-SLM** (b).

L'acier **B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM** montre un comportement fragile à température ambiante, avec une rupture brutale dans la pente élastique à environ 300 MPa. A 650 °C, cette rupture dans la pente élastique se produit à contrainte plus faible (~150 MPa). La Figure V-5b montre au contraire un comportement ductile très similaire des matériaux ODS **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** et non renforcé **A-14Cr1W-NR-SLM**. Ils présentent respectivement une limite élastique à 20 °C de 400 MPa et 410 MPa, à 650 °C de 200 MPa et 170 MPa, et à 700 °C de 150 MPa et 130 MPa. L'emploi de la poudre ODS composite n'améliore pas significativement les propriétés mécaniques par rapport à un acier non renforcé Fe-14Cr-1W. Ceci s'explique par la perte de l'yttrium dans le matériau ODS après SLM et par la densité trop faible de nanoxydes pour renforcer efficacement le matériau. Ces aciers montrent des propriétés mécaniques nettement inférieures à celle d'aciers ODS conventionnels. L'emploi de la poudre co-broyée en SLM dégrade fortement les propriétés mécaniques de traction de l'acier ferritique. Cette rupture fragile dans la pente élastique peut être due aux phases grossières riches en yttrium. Celles-ci sont éventuellement plus grandes en taille et plus nombreuses que lorsque l'on utilise la poudre composite puisque la quantité d'yttrium restant dans le matériau est un peu plus importante après SLM. Les paramètres de fabrication pour la consolidation de la poudre co-broyée ont exigé des densités d'énergie du faisceau laser plus élevée (P_{Laser} élevée et V_{Laser} faible), ce qui n'est pas souhaité.

Dans la littérature, quelques auteurs ont étudié le comportement mécanique en traction, seulement à température ambiante, de poudres ODS co-broyées ferritiques consolidées par LAM. Boegelein et al. et Hunt et al. ont respectivement étudié une nuance PM2000 et MA956 consolidées par SLM [6], [7]. Shi et al. ont caractérisé une nuance ferritique contenant 0,3 % de Zr consolidée par DMD. Chacune de ces nuances ferritiques contient au moins 5 % d'Al [9]. Aucun de ces auteurs n'observe un comportement fragile similaire à celui observé par Vasquez et al. ou dans ces travaux. Cependant, les valeurs de résistance mécanique n'excèdent pas 550

à 600 MPa à température ambiante pour chacun de ces matériaux, ce qui est relativement comparable à la nuance non renforcée consolidée par SLM dans cette thèse (Figure V-5b). La seule étude montrant le comportement mécanique en traction d'une nuance Fe14Cr ODS ferritique, sans addition d'Al et consolidée par LAM à partir d'une poudre co-broyée, est celle conduite dans le cadre de la thèse d'Elodie Vasquez [8]. Les résultats obtenus par E. Vasquez sont très semblables à ceux obtenus sur le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM**, avec une rupture fragile dans la pente élastique et des propriétés mécaniques inférieures à celles de l'acier non renforcé. Vasquez et al. attribuent ce comportement fragile aux inclusions micrométriques riches en yttrium, titane et oxygène visibles sur les faciès de rupture de leur éprouvette de traction, qui montre par ailleurs un clivage important.

Boegelein et al. et Shi et al. observent une légère augmentation de la limite élastique à 20 °C après un traitement thermique à environ 1100 °C et suggèrent que cette augmentation est due à une précipitation d'éléments (Y, Ti, O) restés en solution solide après SLM. Les valeurs obtenues restent toutefois inférieures ou égales à celles citées précédemment. Nous avons réalisé des essais de traction après un traitement thermique à 1100 °C sans faire les mêmes constatations. Ceux – ci sont rapportés dans l'Annexe 3. Au contraire, après traitement thermique les propriétés mécaniques diminuent possiblement du fait de la restauration de la microstructure. Par ailleurs, les propriétés mécaniques des matériaux obtenus par DMD à partir de la poudre co-broyée (**B-14Cr1W-Ti-R0.2-DMD**) montrent un comportement ductile, mais également une faible résistance mécanique comparable à celle d'un acier non renforcé obtenu par LAM.

Enfin, les différents auteurs ayant étudié les propriétés mécaniques d'aciers ODS obtenus par LAM à partir d'une poudre composite (ou similaire) semblent obtenir des résultats équivalents aux nôtres. Ghayoor et al. et Zhong et al. n'observent pas d'augmentation significative du $R_{p0,2}$ et du R_m sur leur acier austénitique ODS respectif (304L et 316L) par rapport à la même nuance austénitique non renforcée après SLM [10], [11]. Sur une nuance PM2000 consolidée par SLM et DMD à partir d'une poudre obtenue par le procédé « LFL » (voir partie I.3.1.6), Doñate-Buendia et al. obtiennent des limites élastiques après essais de compressions relativement équivalentes entre leurs aciers non renforcés et leur nuances ODS [12]. Enfin, Gao et al. obtiennent des résistances mécaniques relativement élevées après consolidation par EBM d'une poudre d'acier ferritique (Fe18Cr) mélangée aux renforts Y_2O_3 (1000 MPa à 200 °C et 600 MPa à 600 °C) [13]. Cependant, ce matériau n'est pas comparé à un équivalent non renforcé et présentent un fort écrouissage (les limites élastiques correspondantes restent modestes ~500 MPa à 200 °C et ~180 MPa à 600 °C). Un acier consolidé par SPS à partir de cette même poudre ODS mélangée sert de référence et montre des propriétés très proches de celle de l'acier consolidé par EBM. Les poudres de type composite ne sont pas optimales pour renforcer la matrice d'un matériau consolidé par SPS puisque les renforts sont distribués en surface des particules et pas à l'intérieur des grains. Les propriétés mécaniques observées dans cette étude sont donc probablement attribuables à la matrice, qui semble fortement enrichie en Cr et W (respectivement ~ 18 % et ~ 5,75 %), et non aux renforts.

Les faciès de rupture des éprouvettes de traction sont tout de même observés pour comparaison avec les autres matériaux obtenus.

V.2.2 Observation des faciès de rupture

Les faciès de rupture après essai de traction à température ambiante sont présentés sur la Figure V-6a et Figure V-6b pour les matériaux **A-14Cr1W-NR-SLM** et **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** respectivement. Les images à faible grandissement permettent de confirmer les mesures de coefficient de striction (Z) réalisées à partir d'un microscope optique et présentées dans le Tableau V-2. Les images à plus fort grandissement permettent de s'intéresser plus finement à certaines zones de ces faciès.

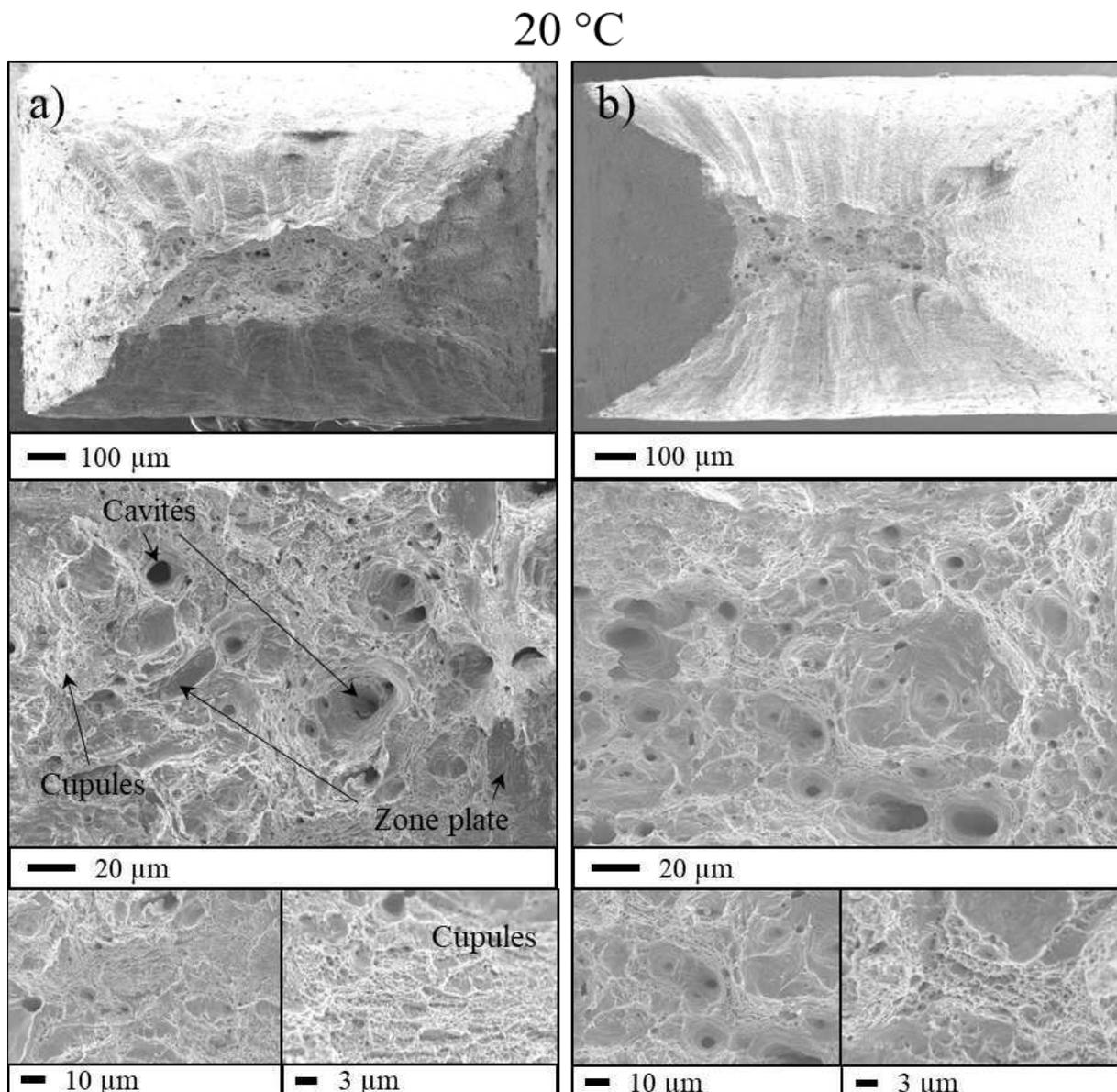


Figure V-6 : Faciès de rupture après traction à 20 °C des matériaux **A-14Cr1W-NR-SLM** (a) et **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** (b).

Z (%)	Z (%)		
	20 °C	650 °C	700 °C
A-14Cr1W-NR-SLM	90,73 ± 0,93	95,79 ± 2,15	93,59 ± 1,38
C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM	92,98 ± 1,24	92,08 ± 1,09	96,19 ± 2,37

Tableau V-2 : Coefficient de striction après traction des matériaux **A-14Cr1W-NR-SLM** et **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**.

Les faciès de rupture des éprouvettes correspondant aux matériaux **A-14Cr1W-NR-SLM** et **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** présentent des caractéristiques très similaires. Leur coefficient de striction sont très proches et très élevés, ce qui est caractéristique de leur bonne ductilité dans le sens longitudinal à la direction de construction des pièces. Les faciès font apparaître plusieurs cavités localisées dans de profonds cratères. Les pourtours de ces cratères sont généralement entourés de zones à cupules formant des crêtes. Plusieurs zones plates étirées sont aussi visibles et certaines semblent provenir d'une cavité. Ces cavités pourraient provenir des porosités présentes à l'origine dans les matériaux après fabrication et pourraient se déformer et coalescer plus facilement lors des essais de traction.

Vasquez a observé le faciès de rupture après traction à 20 °C de ses aciers ODS obtenus par SLM à partir d'une poudre co-broyée. On y observe une striction quasi inexistante et un clivage traversant presque toute la surface de l'éprouvette. Une inclusion riche en yttrium semble à l'origine de cette rupture par clivage, ce qui confirmerait le caractère fragilisant de ces phases [14].

V.2.3 Conclusion partielle

Les essais de tractions à chaud réalisés pour cette thèse sur les différents matériaux ODS ou non renforcés obtenus par LAM rejoignent et complètent bien les données disponibles dans la littérature. Les résultats sont en accord les caractérisations microstructurales présentées dans les chapitres précédents.

En LAM, l'ajout d' Y_2O_3 ne permet pas de renforcer significativement la matrice ferritique. Les propriétés mécaniques d'ODS obtenus par LAM avec des oxydes sont au mieux similaires à celles de leur équivalent non renforcé. Quel que soit le type de poudre ODS utilisée, ces propriétés restent nettement inférieures à celles d'aciers ODS conventionnels. Ceci confirme que le passage en phase liquide limite la possibilité d'obtenir des ODS de bonne qualité. L'élaboration par LAM d'acier ODS de composition chimique conventionnelle ne présente donc que peu d'intérêt et il semble raisonnable d'abandonner cette stratégie de fabrication.

Les caractérisations microstructurales des matériaux ODS obtenus par cold spray laissent présager de meilleures propriétés en traction que les procédés LAM.

V.3 Propriétés mécaniques des aciers ODS cold spray

Les chapitres précédents ont permis de montrer que l'acier ODS obtenu par cold spray à partir de la poudre co-broyée (**B-14Cr1W-Ti-R0.2**) avait une microstructure particulièrement intéressante et singulière. Les essais mécaniques de traction présentés dans cette section permettront de mesurer concrètement le potentiel de ces matériaux par rapport aux aciers ODS conventionnels. Ses propriétés seront aussi comparées à l'acier non renforcé projeté par cold spray (**A-14Cr2W-NR-CS-N**). Les essais mécaniques des dépôts issus des poudres STARS sont seulement rapportés en Annexe 3. Le schéma présenté en Figure V-7 rappelle le chemin de fabrication des matériaux testés dans cette section.

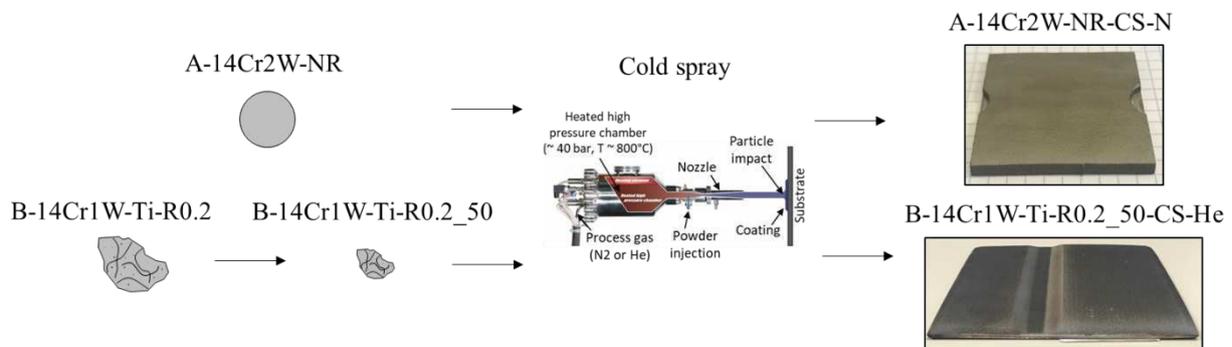


Figure V-7 : Illustration du chemin de fabrication des matériaux cold spray testés en traction et présentés dans cette section.

V.3.1 Essais de traction à chaud

Les aciers ODS (**B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**) et non renforcé (**A-14Cr2W-NR-CS-N**) obtenus par cold spray, respectivement par projection au gaz He ($P_{gaz} = 42$ bars, $T_{gaz} = 800$ °C) et N₂ ($P_{gaz} = 50$ bars, $T_{gaz} = 800$ °C), ont été testés mécaniquement en traction à 20 °C, 650 °C, et 700 °C. Les éprouvettes sont prélevées dans les dépôts d'épaisseur 2 mm. La Figure V-8a présente les courbes conventionnelles contrainte – déformation obtenues avec ces matériaux bruts de déposition. La Figure V-8b présente les courbes conventionnelles contrainte – déformation obtenues avec ces matériaux après recuit à 1100 °C pendant 30 minutes.

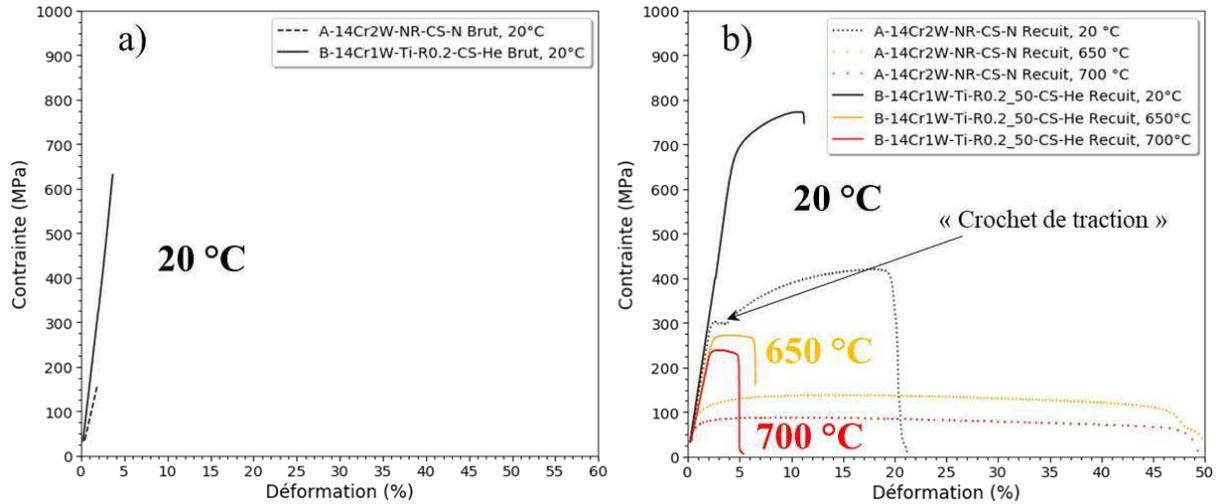


Figure V-8 : Courbes conventionnelles de traction de l'acier ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** et de l'acier non renforcé **A-14Cr2W-NR-CS-N**, bruts de déposition à 20 °C (a), et après un recuit à 1100 °C pendant 30 minutes à 20 °C, 650 °C et 700 °C (b).

Les aciers ODS (**B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**) et non renforcé (**A-14Cr2W-NR-CS-N**) obtenus par cold spray et bruts de déposition montrent tous les deux un comportement fragile à température ambiante (Figure V-8a). Une rupture brutale se produit dans la pente élastique à environ 600 MPa pour l'acier ODS et à environ 150 MPa pour l'acier non renforcé. Ce comportement est cohérent avec les valeurs de dureté mesurées sur ces matériaux (respectivement 651 HV_{0,1} et 307 HV_{0,1}), qui montrent que ceux-ci sont très durs directement après cold spray. L'intense déformation induite par le procédé exige d'adoucir les dépôts avec des post-traitements thermiques, même pour une poudre classique atomisée et non renforcée.

Après un recuit à 1100 °C, la Figure V-8b montre que les matériaux ODS (**B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**) et non renforcé (**A-14Cr2W-NR-CS-N**) ont un comportement ductile. Ils présentent respectivement une limite élastique à 20 °C de 680 MPa et 300 MPa, à 650 °C de 260 MPa et 90 MPa, et à 700 °C de 235 MPa et 70 MPa. L'emploi de la poudre ODS co-broyée améliore donc significativement les propriétés mécaniques par rapport à un acier non renforcé Fe-14Cr-2W, en particulier à hautes températures.

A température ambiante, on observe un « décrochage » de la limite élastique de l'acier ferritique non renforcé (Figure V-8b). La contrainte chute brutalement au niveau de la limite d'élasticité, oscille, puis se stabilise avant que la déformation plastique ne reprenne normalement. Ce crochet de limite d'élasticité est un phénomène d'instabilité connu qui apparaît parfois dans les alliages, en particulier dans les aciers doux [15], [16]. Il peut se produire lorsque les dislocations sont bloquées par des atomes en solution solide ou des impuretés. La contrainte nécessaire pour arracher ces dislocations bloquées est supérieure à la contrainte nécessaire pour activer de nouvelles sources de dislocations et propager ces dernières. Lorsque celle-ci est atteinte, une avalanche de dislocation se déclenche alors et la déformation plastique peut continuer à contrainte plus faible. Ce phénomène peut souvent être causé par un vieillissement, puisque celui-ci a pour effet de concentrer par diffusion les impuretés au niveau des défauts, tels que les dislocations [17]. Ce décrochage est généralement

suivi d'un palier, à priori moins bien compris, durant lequel la déformation plastique se localise dans des bandes, dites bandes de Piobert-Lüders, qui traversent et se propagent le long de l'éprouvette. Le traitement thermique de 1100 °C pendant 30 min semble avoir un effet de vieillissement sur l'acier non renforcé obtenu par cold spray (**A-14Cr2W-NR-CS-N**).

La Figure V-9a permet de comparer la limite élastique et l'allongement à rupture des aciers ODS et non renforcé obtenus par cold spray à ceux de l'acier ODS obtenu par CIC. On peut remarquer qu'à température ambiante, le $R_{p0,2}$ de l'acier ODS obtenu par cold spray (**B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**) est inférieur de presque 200 MPa par rapport de l'acier ODS obtenu par CIC (**B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**). Celui-ci redevient supérieur à 650 °C et 700 °C. Ce comportement mécanique fait penser à celui d'ODS recristallisés comparés à leur équivalent brut de filage [18]. Cette observation est cohérente avec les caractérisations microstructurales effectuées sur les matériaux de ces travaux de thèse. A température ambiante, l'effet Hall-Petch est moindre dans l'acier ODS cold spray par rapport à son équivalent CIC en raison de la recristallisation plus avancée qui donne des grains plus grossiers et une distribution bimodale moins marquée. A plus haute température, la précipitation sensiblement plus fine et plus dense observée dans l'acier ODS cold spray pourrait expliquer sa résistance mécanique plus importante par rapport à la nuance CIC.

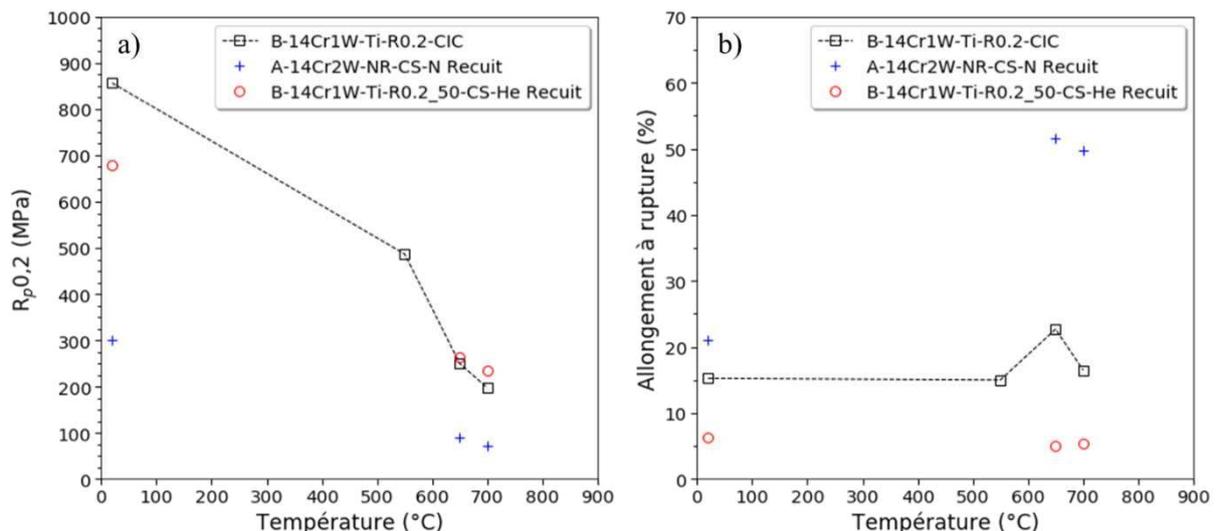


Figure V-9 : Comparaison de la limite élastique (a) et de l'allongement à rupture (b) des matériaux obtenus par cold spray (**A-14Cr2W-NR-CS-N** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**) et par CIC (**B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**).

On peut remarquer sur la Figure V-8b une forte diminution de la ductilité du matériau ODS cold spray par rapport à l'acier ODS conventionnel ou non renforcé. En effet, l'allongement à rupture du matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** est presque 3 fois inférieur à celui du matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**. Les observations des faciès de rupture des éprouvettes peuvent donner des éléments pour expliquer ce phénomène et tenter d'y apporter des solutions.

V.3.2 Observation des faciès de rupture

Les faciès de rupture après essai de traction à température ambiante sur le matériau **A-14Cr2W-NR-CS-N** sont présentés dans la Figure V-10. Les faciès de rupture à température ambiante et à 650 °C du matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** sont présentés dans la Figure V-11. Ils seront comparés à ceux du matériau ODS obtenu par CIC pour les deux températures. Les mesures de coefficient de striction (Z) sont présentées dans le Tableau V-3.

Z (%)	20 °C	650 °C	700 °C
A-14Cr2W-NR-CS-N	27,11 ± 0,05	42,36 ± 0,09	44,19 ± 0,09
B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He	13,08 ± 0,02	7,48 ± 0,01	8,64 ± 0,01

Tableau V-3 : Coefficients de striction après traction des matériaux **A-14Cr2W-NR-CS-N** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CS-He**.

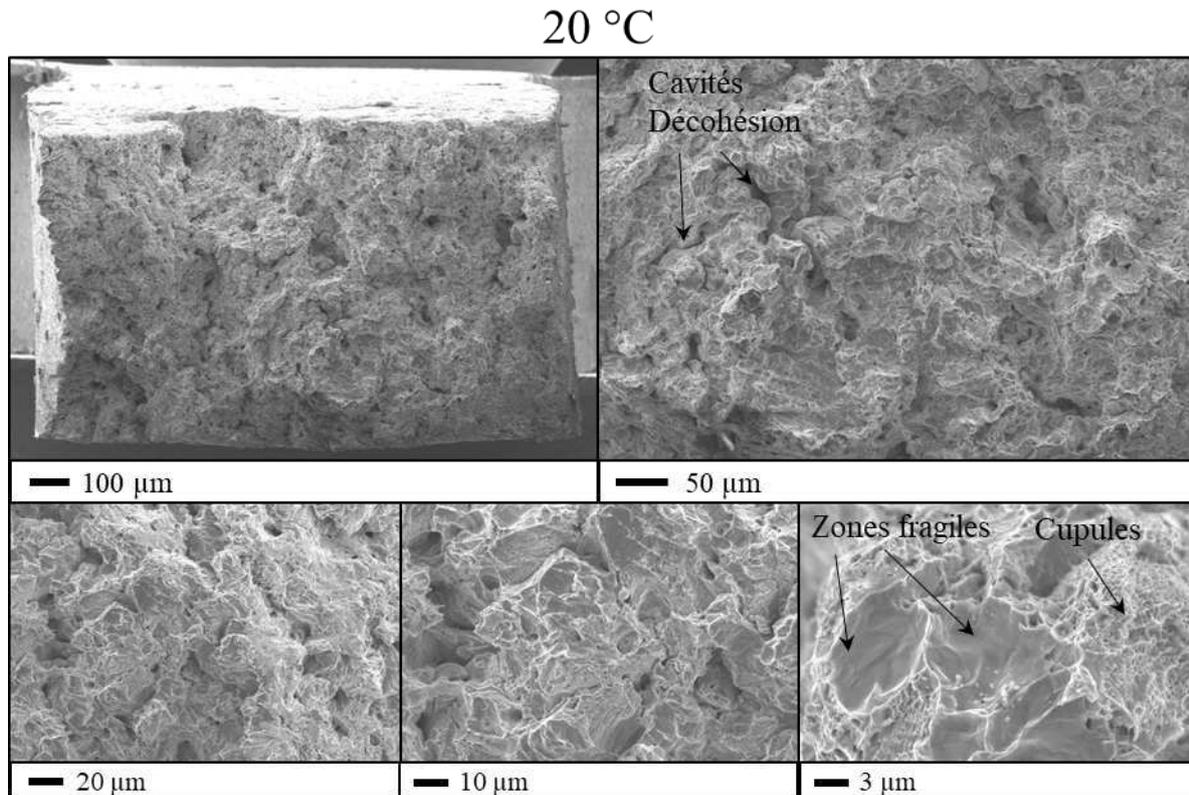


Figure V-10 : Faciès de rupture après traction à 20 °C de l'acier non renforcé projeté par cold spray (**A-14Cr2W-NR-CS-N**).

A température ambiante, l'acier non renforcé obtenu par cold spray présente une ductilité un peu inférieure à celle l'acier non renforcé obtenu par SLM (allongement à rupture de respectivement 21,11 % et 29,41 %). Elle reste supérieure à celle de l'acier ODS obtenu par CIC (15,25 %). Cependant le coefficient de striction de ce matériau **A-14Cr2W-NR-CS-N** est faible (27,11 % à 20 °C) comparée à celui de l'acier **A-14Cr1W-NR-SLM** (90,73 % à 20 °C),

ou même de l'acier ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** (57,31 % à 20 °C). Au vu de l'allure de la courbe de traction à 20 °C (Figure V-8b), l'acier non renforcé obtenu par cold spray semble rompre « en escalier » en fin d'écroutissage, à l'approche de sa résistance mécanique et avant la striction. L'observation du faciès de l'éprouvette testée à 20 °C (Figure V-10) fait apparaître une rupture accidentée qui peut se produire en plusieurs temps dans des zones différentes. Ceci corrobore l'allure de la courbe de traction. De nombreuses cavités et décohésions entre grains sont observées. La morphologie du faciès est hétérogène et fait apparaître de nombreuses zones fragiles (plates et lisses) et des zones à cupules.

Des observations similaires peuvent être faites concernant le comportement en traction à température ambiante de l'acier ODS obtenu par cold spray (**B-14Cr1W-Ti-R0.2-CS-He**). Celui-ci présente un faible allongement à rupture (6,32 %) et un faible coefficient de striction (13,08 %). L'allure de la courbe de traction à 20 °C (Figure V-8b) est aussi très particulière avec un début d'écroutissage et une rupture brutale, à l'approche de la résistance mécanique et avant striction. L'observation du faciès de rupture de l'éprouvette testée à 20 °C (Figure V-11) fait apparaître le même type de surface accidentée. De nombreuses cavités et décohésions sont observées. Certaines semblent même faire apparaître des grains. La morphologie du faciès est également hétérogène, avec plusieurs zones fragiles et des zones à cupules. Ces derniers sont de tailles variables et paraissent en moyenne plus grossiers que dans le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**. De fines particules (< 1 µm) sont souvent retrouvées en abondance sur la surface des zones de plates et lisses, parfois à l'intérieur des cupules. Il n'est pas clair s'il s'agit de précipités relativement grossiers ou d'autres objets (grains très fins, saletés...). Ces particules sont aussi observées dans les cupules de l'acier ODS obtenu par CIC, mais le peu de zones de plates dans ce dernier matériau rend la comparaison difficile dans ces régions. Ces particules semblent beaucoup moins présentes sur le faciès de l'acier non renforcé obtenu par cold spray. A 650 °C, le faciès du matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CS-He** ressemble beaucoup à celui du matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**, avec notamment une rupture sous forme de marches (zone surélevée à gauche et plus basse à droite sur la première image de la Figure V-11b). De nombreux débris sont aussi observés à l'intérieur des cupules. Cependant, à cette température aussi, l'allongement à rupture et le coefficient de striction de l'acier ODS obtenu par cold spray (respectivement 5,1 % et 7,5 %) sont bien plus faibles que ceux de son équivalent obtenu par CIC (respectivement 22,67 % et 23,6 %). De plus, celui-ci fait apparaître un plus grand nombre de microcavités qui semblent conduire à des décohésions entre grains.

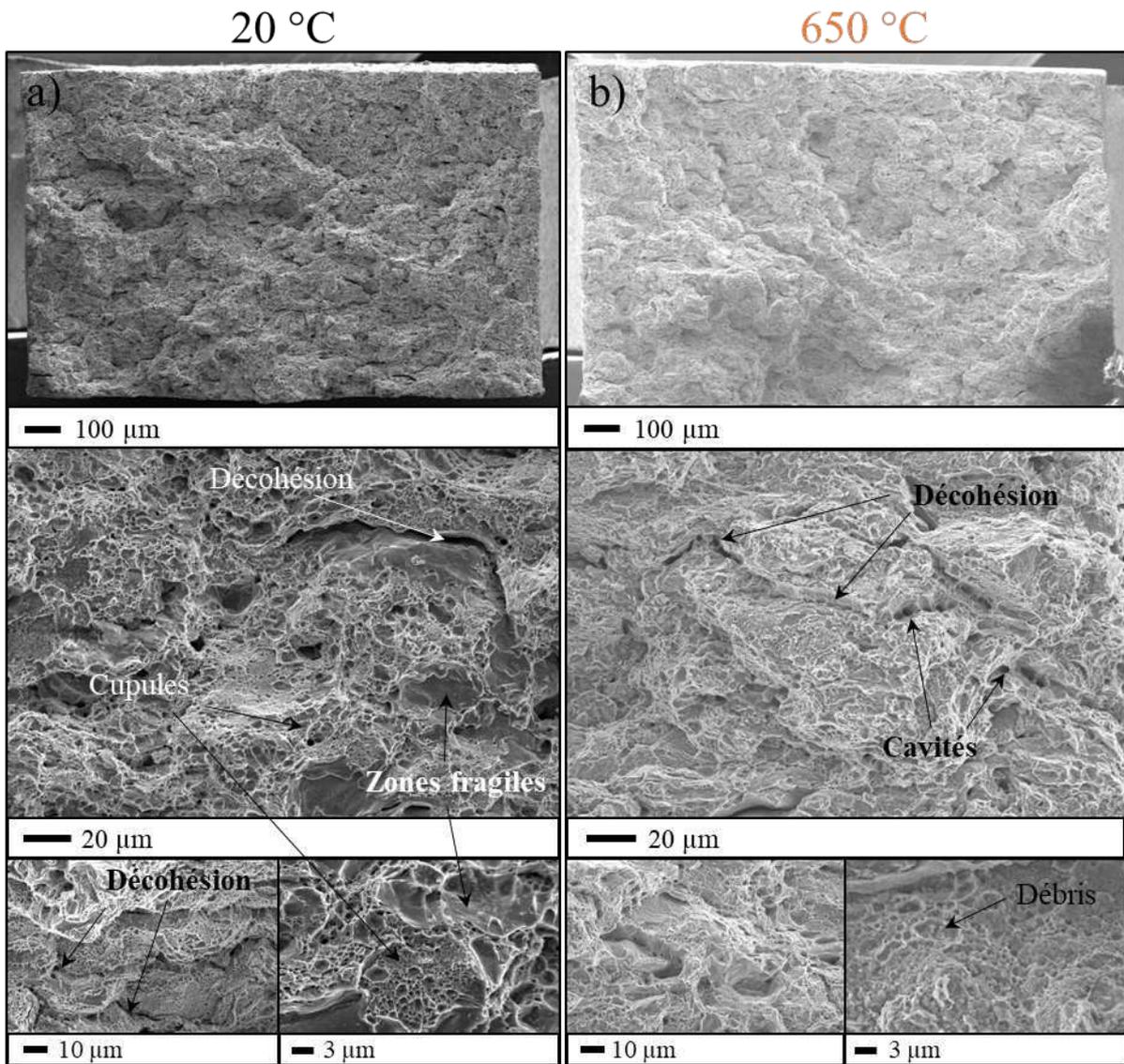


Figure V-11 : Faciès de rupture après traction à 20 °C (a) et 650 °C (b) de l'acier ODS projeté par cold spray (**B-14Cr1W-Ti-R0.2-CS-He**).

On peut résumer les observations suivantes concernant le mode de rupture des aciers obtenus par cold spray :

- Leur coefficient de striction et leur allongement à rupture sont plus faibles que ceux de matériaux équivalents consolidés par des moyens différents (CIC ou fusion).
- A température ambiante, la rupture semble se produire dans la phase d'écrouissage, avant la striction.
- La rupture semble se produire par une succession de décohésions de grains pouvant être initiées par la croissance de microporosités ou de microfissures présentes initialement.

La précipitation grossière dans le matériau ODS obtenu par cold spray (**B-14Cr1W-Ti-R0.2-CS-He**) peut éventuellement avoir des caractéristiques différentes et jouer un rôle sur la perte de ductilité de celui-ci par rapport à l'acier ODS conventionnel **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**. Elle n'a pas été extensivement étudiée dans ces travaux. Cependant, cette perte de ductilité

semble être principalement due à un effet du procédé de consolidation par cold spray au vu des similitudes de comportement avec l'acier non renforcé **A-14Cr2W-NR-CS-N**, ainsi que de l'observation des faciès de rupture.

Les porosités et microfissures observées dans les dépôts bruts de projection peuvent être à l'origine de décohésions des grains. Pour améliorer la qualité des matériaux on peut envisager plusieurs options :

- Effectuer des traitements in-situ (four à induction, choc laser...).
- Optimiser les paramètres de projections (température et pression de gaz plus faibles).
- Optimiser la poudre projetée (recuit sur la poudre, projection de mélange de poudre...).

Il semble indispensable de comprendre l'origine des porosités et des fissures dans les dépôts ODS cold spray pour améliorer leur ductilité.

V.3.3 Conclusion partielle

Les essais de traction à température ambiante et à chaud réalisés pour cette thèse ont permis d'évaluer le potentiel des aciers ODS obtenus par cold spray. Ces résultats sont les premières données mécaniques disponibles dans la littérature sur un matériau ODS consolidé par avec ce procédé.

L'utilisation d'une poudre ODS co-broyée en cold spray permet d'obtenir un matériau nano-renforcé de qualité. Après recuit, la structure est bien recristallisée et présente une résistance mécanique à température ambiante qui reste modeste. A 650 °C, 700 °C la résistance mécanique est légèrement supérieure au matériau obtenu par CIC et ces deux observations justifient l'intérêt que l'on peut porter à ces matériaux.

On observe une ductilité limitée de l'ODS cold spray recuit, probablement due à la présence de porosités et microfissures dans le matériau. Les propriétés mécaniques obtenues pour l'acier ODS consolidé par cold spray (**B-14Cr1W-Ti-R0.2-CS-He**) laissent envisager une bonne tenue en fluage thermique et sous irradiation, sous réserve de trouver une solution pour réduire le taux de porosité et de microfissures. Il conviendra de préciser comment on peut améliorer le procédé de cold spray pour les ODS et quelles sont ses potentialités pour la fabrication de pièces complexes ou de tubes.

V.4 Modélisation de la limite d'élasticité à température ambiante

Il est possible de vérifier plus précisément l'accord entre les propriétés mécaniques obtenues et les paramètres microstructuraux observés, et de s'assurer ainsi de la bonne compréhension des relations propriétés mécaniques - microstructures. La limite d'élasticité $R_{p0,2}$ d'un matériau métallique est liée à plusieurs contributions microstructurales qui constituent les obstacles aux mouvements des dislocations. Différents modèles de durcissement structural permettent d'estimer ces différentes contributions, et donc la limite d'élasticité. Le modèle communément utilisé pour les alliages renforcés et choisi dans cette thèse est le suivant [3], [4], [19]:

$$R_{p0,2}^{theo} = \sigma_0 + \sigma_{SS} + \sigma_{JDG} + \sqrt{\sigma_{disl}^2 + \sigma_{ppt}^2} \quad (V-2)$$

Où,

σ_0 représente la contrainte de friction du réseau cristallin de Peierls-Nabarro, σ_{SS} la contribution au durcissement des éléments en solution solide, σ_{JDG} la contribution des joints de grains, σ_{disl} la contribution des dislocations, et σ_{ppt} la contribution des précipités. Les modèles utilisés pour calculer chacune de ces contributions à température ambiante sont détaillés dans les sections suivantes.

V.4.1 Contrainte de friction du réseau cristallin

La contrainte de friction du réseau cristallin σ_0 représente la contrainte macroscopique nécessaire pour activer le glissement des dislocations dans un matériau pur.

Dans un polycristal, la contrainte macroscopique σ est liée à la contrainte de cisaillement τ d'un système de glissement par la relation $\sigma = M\tau$, où M est le factor de Taylor moyen [19], [20]. Ce dernier traduit la capacité moyenne des grains à accommoder la déformation macroscopique. Plus celui-ci est élevé, plus les grains accommodent difficilement la déformation. En général, on considère que M vaut 2,5 dans les matériaux fortement texturés, et que M vaut 3 dans les matériaux isotropes. Cela vient du fait qu'un grain accomode plus facilement la déformation si ses grains voisins ont une orientation proche de la sienne [19]. On considèrera donc que $M = 2,5$ pour les matériaux obtenus par LAM, et que $M = 3$ pour les matériaux obtenus par CIC ou cold spray.

On peut déterminer la contrainte de friction du réseau cristallin σ_0 à partir de la contrainte de cisaillement locale de Peierls-Nabarro τ_0 par la relation [19]:

$$\sigma_0 = M \times \tau_0 = M \times \frac{2\mu}{1-\nu} \exp\left(\frac{-2\pi a}{b(1-\nu)}\right) \quad (V-3)$$

Avec,

μ le module de cisaillement, ν le coefficient de Poisson, b la norme du vecteur de burgers, et a le paramètre de maille. Pour une matrice d'acier ferritique, on prendra $\mu = 83$ GPa [3], [4], [21], $\nu = 0,3$ [19], $b = 0,248$ nm [19], et $a = 0,2876$ nm. On obtient ainsi $\sigma_{\theta} \approx 18$ MPa pour les matériaux obtenus par LAM, et $\sigma_{\theta} \approx 22$ MPa pour les matériaux obtenus par CIC ou cold spray.

V.4.2 Durcissement par solution solide

Les éléments en solution solide sont attirés par les dislocations dû fait des champs de contraintes locaux au voisinage de celles-ci. Ils peuvent constituer un obstacle à leur mouvement, et leur effet durcissant s'exprime par la relation de Lacy et Gensamer [21], [22]:

$$\sigma_{ss} = \sum_i k_i X_i^Z \quad (\text{V-4})$$

Avec,

X_i et k_i respectivement la concentration atomique (en %) la constante de durcissement (MPa/at%^Z) associé à chaque atome i . Le coefficient Z dépend de la nature de l'élément en solution dans le réseau cristallin. Celui-ci vaut 0,5 pour les éléments en solution solide d'insertion (comme le C), et 0,75 pour les éléments plus gros en solution solide de substitution. Le Tableau V-4 donne les valeurs généralement utilisées dans la littérature pour chaque élément.

Eléments	k (MPa/at% ^Z)	Z
C	1722,5	0,5
Cr	9,65	0,75
W	75,79	0,75
Mn	48,23	0,75
Ni	42,03	0,75

Tableau V-4 : Valeurs des coefficients k et Z pour le C, Cr, W, Mn et Mo issus de [19], [21].

Le carbone peut aussi former différentes phases et on ne peut pas prendre la valeur mesurée par analyse chimique comme valeur de X_C . On prendra donc une valeur de 6×10^{-6} % massique de carbone à l'équilibre en solution dans le fer alpha, ce qui correspond à la valeur calculée par Li dans un acier Fe-12Cr-2W-0,11C. Pour les autres éléments, on prendra les valeurs mesurées par analyses chimiques (Tableau II-1).

V.4.3 Durcissement par les joints de grains

Les joints de grains sont également un obstacle au mouvement des dislocations puisque celles-ci s'y accumulent et s'empilent. Plus les grains sont petits, plus la surface de joints de

grains est élevée et plus l'effet durcissant sera important. Cette contribution est connue sous le nom d'effet Hall-Petch et s'exprime [19], [21]:

$$\sigma_{J DG} = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d}} \quad (V-5)$$

Avec,

k_{HP} une constante dépendante du matériau et d le diamètre moyen des grains dans le matériau. Bien qu'il existe différentes équations dans la littérature pour déterminer la valeur de k_{HP} , celle-ci est généralement définie telle que $k_{HP} = 0,2\mu\sqrt{b}$. Cependant des études ont montré que la valeur de cette constante pouvait dépendre de la teneur en carbone [23]. On considèrera donc que $k_{HP} = 0,307 \text{ MPa/m}^{1/2}$, qui est la valeur donnée par Courtney pour les aciers bas carbone (< 0,1 %) et retenue par Dadé après différentes estimations de ce paramètre [3].

Dans le cas des microstructures avec une distribution de taille de grains bimodale, composée de grains ultrafins et de grains grossiers, la pertinence d'une moyenne arithmétique de la taille de grains n'est pas très légitime. Il est au moins nécessaire de pondérer le calcul de la moyenne par la fraction surfacique de chaque grain. Dans le cas de tels matériaux, Zhao et al. et Qiu et al. suggèrent plutôt de calculer le terme $d^{0.5}$ dans l'équation de Hall-Petch (V-5) telle que [24], [25]:

$$\frac{1}{\sqrt{d}} = \sum_i \frac{f_{surfacique}}{\sqrt{d_i}} \quad (V-6)$$

Une différence d'un facteur 1,5 a été observée entre le calcul de $d^{0.5}$ à partir d'une moyenne de d pondérée par la fraction surfacique des grains et à partir de l'équation (V-6). Cette dernière méthode a donc été retenue pour cette thèse. Les valeurs de $f_{surfacique}$ et des d_i sont déterminés à partir des cartographies EBSD effectuées sur chaque matériaux (dans le sens parallèle à DF pour les matériaux obtenus par LAM).

V.4.4 Durcissement par les dislocations

Une dislocation peut devenir un obstacle au mouvement d'une autre si elle traverse le plan de glissement dans laquelle cette dernière se déplace lors de la déformation. Cette interaction entre dislocation induit alors un durcissement par « forêt » de dislocations et qui s'exprime :

$$\sigma_{disl} = M\alpha\mu b\sqrt{\rho_{disl}} \quad (V-7)$$

Avec,

M le facteur de Taylor, α une constante égale à 0,38 dans le cas des aciers ferritiques [19], μ le module de cisaillement, et ρ_{disl} la densité de dislocations (m/m^3 ou m^{-2}). La densité de dislocations des matériaux obtenus par CIC ou cold spray (**A-14Cr2W-NR-CS-N**, **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**, et **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**) n'a pas été caractérisée dans ces travaux.

D'après des mesures de diffraction des rayons-X en synchrotron, Boulnat choisi une densité de dislocations à $1 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ dans un acier ODS consolidé par SPS à 1050 °C [4]. D'après des mesures au MET une densité de dislocation très proche ($9,7 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$) dans un acier ODS consolidé par CIC [3]. On choisira donc $\rho_{disl} = 1 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ pour le matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC**. Dans les aciers ODS obtenus par CIC et cold spray, si l'on considère que les grains d'un diamètre supérieur à 5 μm sont des grains recristallisés avec très peu de dislocations, alors le matériau cold spray contient 2,85 fois plus de grains recristallisés que le matériau CIC. On supposera donc que la densité de dislocations du matériau **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** est 2,85 fois inférieure à ce dernier, soit égale à $3,5 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$. Pour le matériau **A-14Cr2W-NR-CS-N** on choisira une densité de dislocation de $1 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$, correspondant à un acier ferritique complètement recristallisé [4].

La densité de dislocations de l'acier ODS obtenu par SLM (**C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**) a été mesurée à partir d'images STEM par la méthode des interceptes [3], [21]:

$$\rho_{disl} = \frac{2 \times N}{L \times e} \quad (\text{V-8})$$

où,

N est le nombre total d'intersections des dislocations avec les lignes du quadrillage, L est la somme de la longueur des droites constituant le quadrillage (remise à l'échelle de l'image), et e l'épaisseur de la lame mince (100 nm pour ce matériau). La valeur moyenne obtenue sur 4 images est de $1,22 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Cette valeur est cohérente avec les densités de dislocations trouvées dans la littérature pour le même type de matériau [26], [27]. Pour l'acier non renforcé obtenu par SLM (**A-14Cr1W-NR-SLM**) ρ_{disl} est supposée égale à celle du matériau **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** compte tenu de leurs paramètres de fabrication très proches.

V.4.5 Durcissement par les précipités

Les précipités représentent aussi des obstacles au mouvement des dislocations, et leur contribution est particulièrement élevée dans les aciers ODS. On distingue deux mécanismes d'interaction entre une dislocation et un précipité : le cisaillement et le contournement. Le cisaillement est généralement considéré dans le cas de petits précipités ayant une cohérence avec la matrice. Le contournement est considéré comme dominant pour les plus gros précipités. Cependant, le cisaillement n'a jamais été observé dans les aciers ODS. On considère donc habituellement un durcissement par contournement, dit contournement d'Orowan, des nano-oxydes dans ces matériaux. Il existe plusieurs formulations pour exprimer ce mécanisme. D'après [3] montre que plusieurs de ces formulations conduisent à surestimer la contribution au durcissement des nanoparticules, et que le modèle de Martin est le plus adapté à décrire celle-ci [3]. Il prend notamment en compte la nature vis ou coin des dislocations. On utilisera donc ce modèle pour estimer la contribution des précipités :

$$\sigma_{ppt} = \frac{0,81M\mu b}{2\pi(1-\nu)^{1/2}} \times \frac{\ln\left(\frac{1}{b}\sqrt{\frac{2}{3}} \times r\right)}{\sqrt{\frac{2\pi}{3F_v}} \times r} \quad (\text{V-9})$$

où,

r est le rayon moyen des précipités, et F_v leur fraction volumique. Les valeurs de ces paramètres sont choisies à partir des analyses SAXS pour les matériaux **B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**, et à partir des analyses au MET pour le matériau **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**. Pour les matériaux non renforcés consolidés par SLM et cold spray, on supposera que cette contribution est nulle.

V.4.6 Analyse des contributions au durcissement structural

Les différentes contributions au durcissement structural ont été calculées telles que décrit dans les sections précédentes, pour les 5 matériaux considérés dans ce chapitre. La Figure V-12 compare les limites élastiques calculées et expérimentales à température ambiante. Le Tableau V-5 résume les valeurs calculées pour chaque contribution et pour chaque matériau.

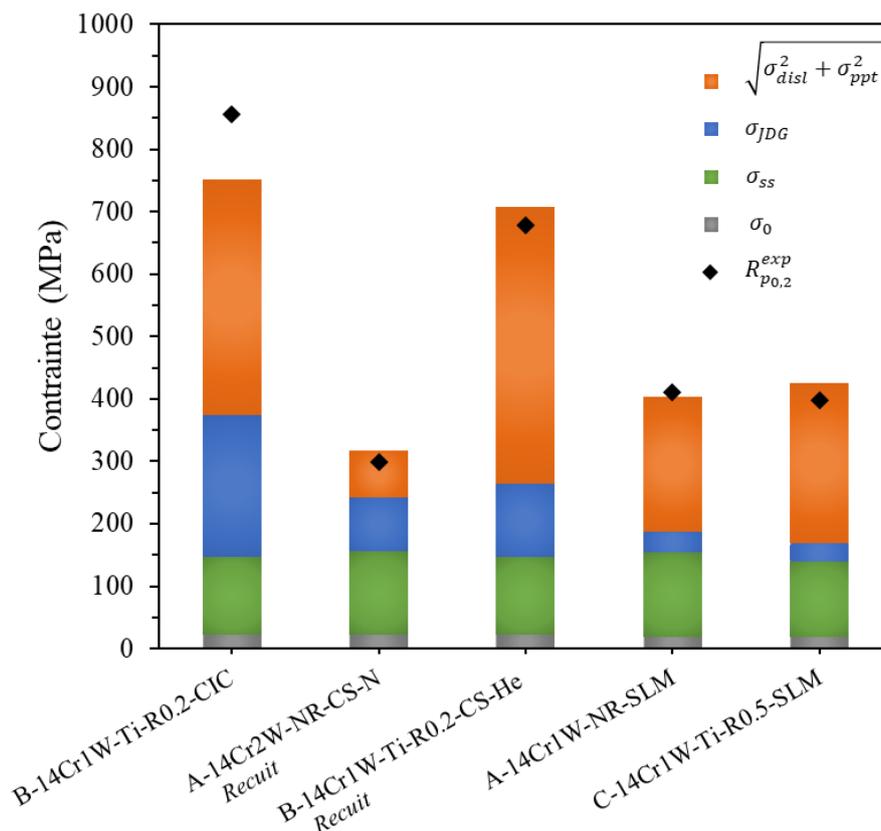


Figure V-12 : Comparaison des limites élastiques expérimentales et calculées avec l'équation (V-2).

	σ_0 (MPa)	σ_{ss} (MPa)	σ_{JDG} (MPa)	σ_{dist} (MPa)	σ_{ppt} (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)
B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC	22	124	229	235	296	753
A-14Cr2W-NR-CS-N	22	134	86	74	0	317
B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He	22	124	117	139	422	708
A-14Cr1W-NR-SLM	18	135	34	216	0	403
C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM	18	121	30	216	138	426

Tableau V-5 : Synthèse des valeurs calculées pour les différentes contributions au durcissement et pour la limite élastique théorique résultante de chaque matériau.

A partir de la Figure V-12, on peut remarquer que les limites élastiques mesurées expérimentalement à température ambiante ($R_{p0,2}^{exp}$) sont en très bon accord avec les valeurs de limites élastiques théoriques ($R_{p0,2}^{theo}$) calculées à partir de l'équation (V-2). Les écarts obtenus sont inférieurs à 30 MPa, sauf dans le cas de l'acier ODS conventionnel consolidé par CIC, où l'on obtient un écart d'environ 100 MPa entre les deux valeurs. On peut discuter des sources d'erreurs pour vérifier si les écarts observés évoluent dans le bon sens.

Dans le cas de la contribution au durcissement par solution solide σ_{ss} , les constantes k_i dans l'équation (V-4) intègrent le facteur de Taylor M. Les valeurs de k_i utilisées et tirées de la littérature peuvent avoir été calculées avec une valeur de M légèrement différente de celles choisies dans cette thèse. Cependant, l'erreur induite serait faible, d'une dizaine de MPa au maximum. On peut donc négliger celle-ci. De même, l'erreur éventuellement induite sur la contrainte de friction σ_0 due à des estimations très légèrement inexacts sur certaines constantes peut être négligée (la valeur de μ varie entre 78 et 84 GPa dans la littérature en fonction de la nuance d'acier). On peut être relativement confiant sur ces deux contributions.

La contribution au durcissement par les joints de grains σ_{JDG} est sans doute surestimée dans le cas des aciers ODS obtenus par LAM. En effet, les cartographies EBSD réalisées ont un grandissement un peu fort compte tenu de la taille des grains colonnaires (certains traversent totalement la zone d'acquisition), et la mesure de celle-ci est sûrement sous-estimée (surtout pour l'acier **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**). Néanmoins, du fait de la grande taille de grains dans ces matériaux, σ_{JDG} est déjà très faible et l'erreur associée le serait aussi. Pour le matériau non renforcé **A-14Cr2W-NR-CS-N**, on peut être confiant sur la taille de grains mesurée et donc sur la valeur de σ_{JDG} . Dans le cas des matériaux avec une distribution de taille de grains bimodale (**B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC** et **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He**), il est difficile d'obtenir un grandissement de cartographies EBSD parfaitement adapté à leur mesure. Les images à faible grandissement, comme celles utilisées dans cette thèse, permettent d'obtenir des valeurs de fraction surfacique relativement fiables pour chaque classe de taille de grains. En revanche elles surestiment le diamètre des grains ultrafins du fait de la limite de résolution et des nettoyages post-acquisition. La valeur de σ_{JDG} est donc certainement un peu sous-estimée pour l'acier ODS

B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC, et dans une moindre mesure pour l'acier ODS **B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He** puisque sa fraction surfacique de grains ultrafins est beaucoup plus faible.

La contribution au durcissement par les dislocations σ_{disl} est probablement la principale source d'erreur dans le calcul des $R_{p0,2}^{\text{theo}}$. La densité de dislocations n'a pas été mesurée pour les matériaux obtenus par CIC et par cold spray, et les valeurs retenues sont issues de la littérature. Même dans le cas des matériaux LAM, pour lesquelles une densité de dislocations a été mesurée au MET, certains auteurs évaluent l'incertitude de la méthode des interceptes entre 5 et 20 % [21].

Enfin, on peut être assez confiant sur les valeurs calculées pour la contribution au durcissement par les précipités σ_{ppt} dans le cas des matériaux ODS consolidés par CIC et cold spray. Bien qu'il existe une erreur non négligeable sur la détermination de r_{moy} et de F_v en SAXS, la diffusion aux petits angles constitue l'une des méthodes les plus précises pour caractériser quantitativement la distribution des nano-oxydes. Les valeurs de σ_{ppt} obtenues sont plutôt cohérentes comparées à celles que l'on peut trouver dans la littérature et compte tenu du taux de renforts [3], [4]. Pour l'acier ODS **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**, la détermination de r_{moy} et de F_v au MET est moins précise et source d'une plus grande incertitude sur la valeur de σ_{ppt} . De plus, σ_{ppt} n'est en réalité pas négligeable pour le matériau non renforcé **A-14Cr1W-NR-SLM**, puisque une distribution de nanoparticules similaire à l'acier **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** a été observée au MEB et dans la littérature pour des aciers inoxydables non renforcé [28], [29].

Ainsi, les modèles de contribution au durcissement choisis apparaissent adéquats, et les propriétés mécaniques obtenues expérimentalement semblent en très bon accord avec paramètres microstructuraux déterminés pour chaque matériau dans les chapitres précédents.

V.5 Conclusion du chapitre V

Ce chapitre a permis d'obtenir une première indication du comportement mécanique à température ambiante et à chaud (650 °C – 700 °C) des matériaux ODS et non renforcés élaborés à partir des différentes techniques de fabrication additive. Il apporte des éléments nécessaires pour effectuer une sélection des chemins d'élaboration intéressants.

Comme on pouvait s'y attendre, les procédés LAM ne permettent pas d'obtenir des aciers ODS avec des propriétés mécaniques comparables à celles obtenues avec des matériaux par voie conventionnelle. Il s'avère que lorsque l'yttrium est retenu dans le matériau (poudre co-broyée), celui-ci forme des phases grossières associé à un comportement mécanique très fragile en traction. Lorsque qu'il est majoritairement éliminé de la pièce (poudre composite), les propriétés mécaniques deviennent pratiquement équivalentes à un acier non renforcé. Dans tous les cas, l'ajout d'yttrium ne permet pas de renforcer significativement le matériau consolidé par LAM.

Les propriétés mécaniques de l'acier ODS obtenu par cold spray et recuit sont en revanche particulièrement intéressantes. Celui-ci a un comportement qui se rapproche d'un

acier ODS conventionnel recristallisé, avec une limite élastique un peu plus faible à température ambiante, mais plus élevée de 50 MPa à 700 °C par rapport à un acier ODS conventionnel équivalent. Si l'on arrive à augmenter encore la ductilité du matériau, ce procédé présentera de belles opportunités. Les propriétés notées laissent présager d'une bonne déformabilité, ainsi que d'une bonne résistance en fluage et à l'irradiation.

Les valeurs de limite d'élasticité obtenues expérimentalement sont cohérentes avec les valeurs calculées théoriquement à partir des caractéristiques microstructurales de chaque matériau fabriqué, ce qui montre une bonne cohérence entre les microstructures caractérisées et le comportement mécanique les propriétés.

Bibliographie du chapitre V

- [1] R. L. Klueh, J. P. Shingledecker, R. W. Swindeman, and D. T. Hoelzer, "Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 341, no. 2–3, pp. 103–114, May 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.01.017.
- [2] A. Steckmeyer, "Caractérisation et modélisation du comportement mécanique à haute température des aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxydes," Mines de Paris, 2012.
- [3] 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," Université de Grenoble-Alpes, 2015.
- [4] X. Boulmat, "FAST high-temperature consolidation of Oxide-Dispersion Strengthened (ODS) steels : process, microstructure, precipitation, properties," INSA Lyon, 2014.
- [5] M. Praud *et al.*, "Study of the deformation mechanisms in a Fe–14% Cr ODS alloy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 90–97, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.10.046.
- [6] T. Boegelein, E. Louvis, K. Dawson, G. J. Tatlock, and A. R. Jones, "Characterisation of a complex thin walled structure fabricated by selective laser melting using a ferritic oxide dispersion strengthened steel," *Mater. Charact.*, vol. 112, pp. 30–40, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2015.11.021.
- [7] R. M. Hunt, K. J. Kramer, and B. El-Dasher, "Selective laser sintering of MA956 oxide dispersion strengthened steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 464, pp. 80–85, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.04.011.
- [8] E. Vasquez *et al.*, "Effect of powder characteristics on production of oxide dispersion strengthened Fe 14Cr steel by laser powder bed fusion," *Powder Technol.*, vol. 360, pp. 998–1005, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.powtec.2019.11.022.
- [9] Y. Shi, Z. Lu, L. Yu, R. Xie, Y. Ren, and G. Yang, "Microstructure and tensile properties of Zr-containing ODS-FeCrAl alloy fabricated by laser additive manufacturing," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 774, p. 138937, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.138937.
- [10] M. Ghayoor, K. Lee, Y. He, C. Chang, B. K. Paul, and S. Pasebani, "Selective laser melting of austenitic oxide dispersion strengthened steel: Processing, microstructural evolution and strengthening mechanisms," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 788, p. 139532, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.139532.
- [11] Y. Zhong, L. Liu, J. Zou, X. Li, D. Cui, and Z. Shen, "Oxide dispersion strengthened stainless steel 316L with superior strength and ductility by selective laser melting," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 42, pp. 97–105, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jmst.2019.11.004.
- [12] C. Doñate-Buendia *et al.*, "Microstructure formation and mechanical properties of ODS steels built by laser additive manufacturing of nanoparticle coated iron-chromium powders," *Acta Mater.*, vol. 206, p. 116566, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2020.116566.
- [13] R. Gao, L. Zeng, H. Ding, T. Zhang, X. Wang, and Q. Fang, "Characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steel fabricated by electron beam selective melting," *Mater. Des.*, vol. 89, pp. 1171–1180, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2015.10.073.
- [14] E. Vasquez, "Etude de la nanostructuration de matériaux composites à matrice métallique pour la réalisation par fabrication additive de composants nucléaires," INSA Rennes, 2019.
- [15] D. François, "Lois de comportement des métaux. Elastoplasticité. Viscoplasticité.," *Techniques de l'ingénieur*. 2005.

- [16] G. Saada, “Etat métallique. Déformation plastique.,” *Techniques de l’ingénieur*. 2017.
- [17] M. Grumbach, “Vieillissement des aciers,” *Techniques de l’ingénieur*. 1993.
- [18] A. Alamo, V. Lambard, X. Averty, and M. . Mathon, “Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, pp. 333–337, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.05.004.
- [19] B. Hary, “Compréhension et modélisation de l’influence du taux de renforts et de la texture de déformation sur la recristallisation des aciers ODS ferritiques,” Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 2017.
- [20] G. I. Taylor, *Plastic Strain in Metals*. 1938.
- [21] Q. Li, “Modeling the microstructure–mechanical property relationship for a 12Cr–2W–V–Mo–Ni power plant steel,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 361, no. 1–2, pp. 385–391, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(03)00565-3.
- [22] C. E. Lacy and M. Gensamer, “The tensile properties of alloyed ferrites,” *Trans. Am. Soc. Met.*, p. 88, 1944.
- [23] W. J. Nam, C. M. Bae, and C. S. Lee, “Effect of carbon content on the Hall-Petch parameter in cold drawn perlitic steel wires,” *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 2243–2249, 2002.
- [24] M.-C. Zhao, T. Hanamura, H. Qiu, K. Nagai, and K. Yang, “Grain growth and Hall–Petch relation in dual-sized ferrite/cementite steel with nano-sized cementite particles in a heterogeneous and dense distribution,” *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 6, pp. 1193–1197, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.11.032.
- [25] H. Qiu, R. Ito, and K. Hiraoka, “Role of grain size on the strength and ductile–brittle transition temperature in the dual-sized ferrite region of the heat-affected zone of ultra-fine grained steel,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 435–436, pp. 648–652, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.07.086.
- [26] J. S. Zuback and T. DebRoy, “The Hardness of Additively Manufactured Alloys,” *Materials*, vol. 11, no. 11, p. 2070, Oct. 2018, doi: 10.3390/ma11112070.
- [27] M. Alnajjar, F. Christien, C. Bosch, K. Wolski, A. D. Fortes, and M. Telling, “In-situ neutron diffraction study of wrought and selective laser melted maraging stainless steels,” *Mater. Charact.*, vol. 172, p. 110840, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.matchar.2020.110840.
- [28] P. Deng, M. Karadge, R. B. Rebak, V. K. Gupta, B. C. Prorok, and X. Lou, “The origin and formation of oxygen inclusions in austenitic stainless steels manufactured by laser powder bed fusion,” *Addit. Manuf.*, vol. 35, p. 101334, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101334.
- [29] H. Ikehata and E. Jäggle, “Evaluation of microstructure and tensile properties of grain-refined, Ti-alloyed ferritic stainless steel fabricated by laser powder bed fusion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 818, p. 141365, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.141365.

Conclusion générale

« L'essentiel, c'est pas d'aller loin, c'est le chemin pour y arriver. »

Chris, Into the wild

L'objectif de ces travaux de thèse a été d'évaluer le potentiel et les limites de plusieurs techniques de fabrication additive pour l'élaboration d'acier ODS ferritiques. Ils s'inscrivent dans le cadre du programme européen sur la fusion nucléaire « EUROfusion », et dans le groupe de travail associé étudiant les matériaux de structure face au plasma. Ils présentent aussi des synergies vis-à-vis des travaux conduits dans le projet MATNA du CEA, relatifs à l'optimisation des matériaux de cœur pour les réacteurs RNR-Na. En effet, les ODS conventionnels sont envisagés pour le gainage des réacteurs à neutrons rapides et les gammes de fabrication des tubes pourraient bénéficier des avancées réalisées, en particulier avec le cold spray. L'évaluation des techniques de fabrication additive des aciers ODS a été réalisée sur la base de différents critères : la fabricabilité, les microstructures obtenues (grains et nano-précipitation) et les propriétés mécaniques de traction à hautes températures.

Deux familles de procédés ont été étudiées : les procédés de fusion laser (SLM, DMD) et le Cold Spray. Chacun de ces procédés nécessite des poudres initiales avec des caractéristiques optimales différentes du fait des mécanismes mis en jeu. Trois types de poudre ODS ont été étudiés de façon à déterminer les couples poudre – procédé optimaux. La poudre ODS de référence a été obtenue par co-broyage conventionnel. Une poudre ODS, dite « composite », a été obtenue par mélange en TURBULA© d'une poudre atomisée et d'une poudre de renforts Y_2O_3 . Enfin, une poudre pré-alliée atomisée puis oxydée en surface, dite « STARS », a été fournie par le centre technologique espagnol CEIT.

Les procédés LAM (SLM et DMD), ont été étudiés avec les poudres ODS co-broyée et composite. Il s'avère que la fabrication de pièces denses est facilitée par l'emploi de la poudre composite en SLM, qui permet d'avoir accès à une gamme de paramètres de procédé plus large. Dans tous les cas, la microstructure de solidification, très sensible à la composition chimique, fait apparaître des grains colonnaires grossiers. Quel que soit le type de poudre utilisé, une partie de l'yttrium ségrège lors de la fusion et forme des phases grossières allongées de quelques dizaines de micromètres de longueur et qui ne participent pas au durcissement du matériau. De plus, une perte significative de la teneur en yttrium est observée après SLM avec la poudre composite. Une rétention homogène de l'yttrium dans la matrice n'a pas pu être atteinte, même avec la solidification rapide qui résulte de ces procédés.

Le Cold Spray a été étudié avec les poudres ODS co-broyée et STARS. Des dépôts denses et relativement épais (> 2 mm) sont facilement obtenus à partir de poudres d'acier ferritique atomisées de type non renforcé ou STARS. Un recuit à 1100 °C pendant 30 min induit une recristallisation totale de ces matériaux, avec une taille de grains équiaxe finale d'environ 15 μm . La poudre ODS co-broyée nécessite des paramètres de projection plus exigeants que ceux correspondant à une poudre classique atomisée afin d'obtenir des dépôts denses (emploi d'hélium en gaz de projection). En maximisant les vitesses d'impact des particules, des dépôts très denses avec peu de défauts macroscopiques sont obtenus jusqu'à une épaisseur d'environ 1 mm. Au-delà, (~ 2 mm d'épaisseur) les premières couches déposées semblent s'endommager. Des défauts macroscopiques apparaissent et croissent, jusqu'à se connecter (porosités, fissures). Il conviendra de mieux comprendre ce phénomène pour optimiser les dépôts obtenus. Un recuit à 1100 °C pendant 30 min induit une recristallisation homogène et singulière pour un acier ODS ferritique obtenu à partir d'une poudre co-broyée. La fraction surfacique de grains micrométriques ou sub-micrométriques est inférieure à 10% , alors que dans un matériau ODS conventionnel équivalent obtenu par CIC, celle-ci atteint 60% . Le matériau obtenu par cold spray présente une microstructure recristallisée isotrope et relativement homogène très difficile à obtenir avec des ODS ferritiques.

L'étude de la nano-précipitation dans les aciers ODS obtenus par LAM a mis en évidence un effet de la vitesse de refroidissement sur la distribution en taille des nanoparticules. Plus les procédés ou paramètres utilisés induisent un accroissement de la vitesse de refroidissement et plus la taille moyenne des particules est faible. Toutefois, quel que soit le type de poudre utilisé, le rayon des précipités obtenu est au moins un ordre de grandeur plus élevé que celui des aciers ODS conventionnels. La densité des particules les plus fines est trop faible pour pouvoir être détectée par diffusion aux petits angles. Ainsi, les valeurs mesurées sur les matériaux LAM sont au mieux un rayon moyen d'environ 8 nm, et une densité de particules d'environ $1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Les analyses chimiques sur les nanoparticules montrent que celles-ci sont bien des nano-oxydes, mais leur nature apparaît hétérogène, avec un mélange d'oxydes de type Y-Ti-O et Ti-O. Les oxydes de titane sont majoritaires dans l'acier ODS consolidé par SLM avec la poudre composite.

L'étude de la nano-précipitation dans les aciers ODS obtenus par Cold Spray montre que l'emploi d'une poudre de type STARS ne permet pas d'obtenir un état de précipitation plus fin et plus dense qu'avec les procédés LAM. Le dépôt projeté à partir de la poudre ODS co-broyée possède une distribution de nano-oxydes Y-Ti-O très intéressante. Celle-ci apparaît même un peu plus fine et plus dense que dans l'acier ODS conventionnel équivalent consolidé par CIC d'après les analyses par diffusion aux petits angles ($3,58 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ et $6,70 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ respectivement après Cold Spray ou CIC). Une conclusion forte de ces travaux est que le co-broyage de poudres associé à une consolidation à l'état solide sont les étapes indispensables pour obtenir une population de nano-oxydes fine et dense contenant de l'yttrium.

Les essais de traction à température ambiante et à chaud confirment le faible intérêt des aciers ODS obtenus par LAM. Quel que soit le type de poudre utilisé, les essais ne montrent aucune amélioration des propriétés mécaniques par rapport à un acier non renforcé élaboré dans les mêmes conditions. Au contraire, lorsqu'une teneur raisonnable d'yttrium est conservée dans la pièce après SLM (poudre co-broyée) on observe un comportement fragile avec rupture dans la pente élastique lors des essais à température ambiante.

En revanche, les essais de traction à température ambiante et à chaud sur le dépôt ODS recuit, obtenu par cold spray à partir de la poudre co-broyée, montrent un comportement intéressant. La limite élastique est sensiblement plus basse à température ambiante par rapport à l'acier ODS conventionnel équivalent obtenu par CIC (680 MPa contre 850 MPa respectivement). Cependant, elle redevient supérieure à plus haute température, avec un gain d'environ 50 MPa à 700 °C par rapport à ce dernier. Ce comportement ressemble à celui d'un acier ODS recristallisé, mais obtenu directement après consolidation, ce qui est particulièrement intéressant pour allier bonne mise en forme de pièces et bonnes propriétés mécaniques à chaud sans altérer la nano-précipitation. Pour confirmer cet intérêt, il est néanmoins nécessaire de comprendre et résoudre la perte de ductilité observée sur ce matériau, qui pourrait être due aux microfissures et porosités induites lors de l'accroissement de l'épaisseur du dépôt.

Les méthodes mises en place et certains résultats obtenus lors de ces travaux de thèse offrent différentes perspectives d'études.

Perspectives

« Don't adventures ever have an end?

I suppose not. Someone else always has to carry on the story. »

J.R.R. Tolkien, *The Lord of the Rings: The Fellowship of the Ring*

Procédés de fusion laser (SLM, DMD)

La composition chimique des aciers ODS a été optimisée depuis quelques dizaines d'années pour des procédés de consolidation conventionnels tel que le CIC ou l'extrusion à chaud. Les procédés de fabrication additive laser font intervenir des mécanismes différents (solidification rapide) avec une sensibilité différente par rapport à la composition chimique. Il n'est pas étonnant que les compositions conventionnelles d'alliages ne soient pas toujours immédiatement adaptées à ces procédés. Dans nos travaux, l'élaboration par LAM d'aciers ODS de composition conventionnelle s'est avérée infructueuse. Nous avons abordé des pistes d'amélioration en exploitant la méthode de la poudre composite pour faire varier la composition chimique de ces matériaux à matrice ferritique. L'utilisation de renforts de nature différente (par exemple TiC) est décrite plus en détail par la suite.

L'élaboration de poudres « composites » offre une méthode applicable très facilement à l'échelle d'un laboratoire pour explorer et mieux adapter les compositions chimiques d'alliages aux procédés de fabrication additive laser. On peut en effet changer la nature et la teneur des poudres d'ajouts (renforts) simplement. Cela a été réalisé dans ces travaux de thèse, où les renforts d' Y_2O_3 ont été remplacés par des particules de TiC (particules de carbures de titane de taille moyenne ~ 57 nm). Ces derniers ont été ajoutés et mélangés à la poudre d'acier ferritique non renforcé **A-14Cr1W-NR** avec des teneurs de 0,5 %, 1 % et 2 % en masse. La Figure P - 1 compare les microstructures après SLM, dans le sens longitudinal à DF, des pièces obtenues avec la poudre non renforcée et avec la poudre renforcée à 1 % de TiC. Les microstructures des pièces renforcées avec 0,5 % et 2 % de TiC sont disponibles en Annexe 4.

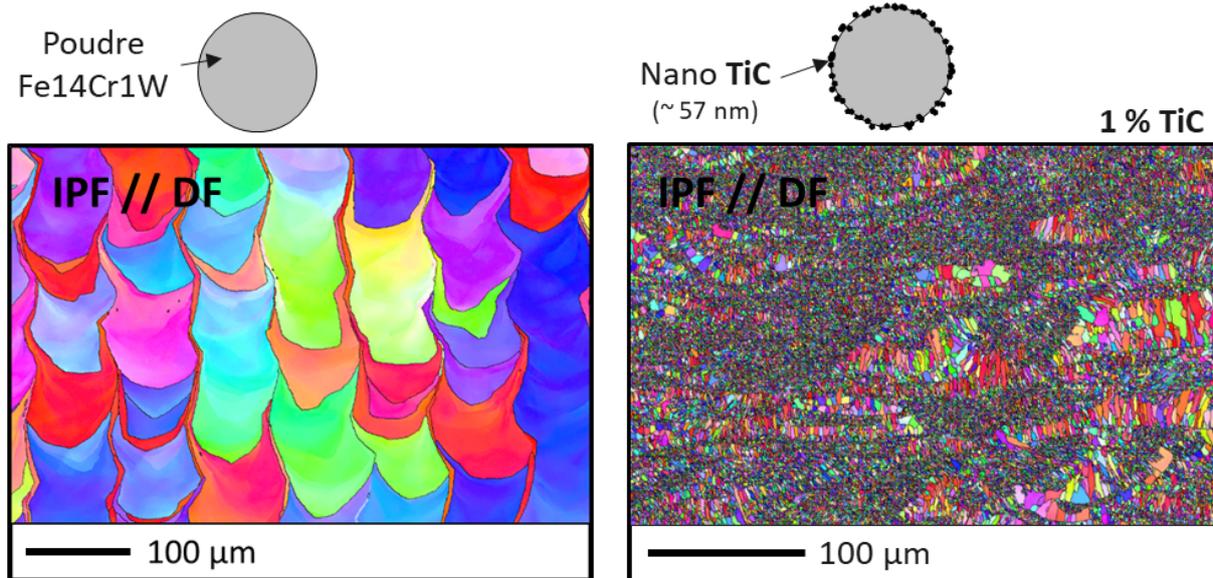


Figure P - 1 : Comparaison des cartographies EBSD dans le sens longitudinal à DF d'aciers obtenus par SLM à partir de la poudre non renforcée **A-14Cr1W-NR**, et de cette même poudre avec 1 % de renforts TiC.

On observe que la microstructure change radicalement avec l'ajout de TiC. Plus la teneur en renforts TiC est élevée, plus celle-ci s'affine. A partir de 1 % de TiC, les grains colonnaires deviennent complètement équiaxes avec une distribution de taille bimodale. Les grains plus grossiers ont une forme encore un peu allongée comprise entre 5 µm et 15 µm environ, et les grains fins et équiaxes inférieurs à 5 µm occupe 90 % de la fraction surfacique. La taille moyenne de grains est de 2,4 µm. Les propriétés mécaniques du matériau renforcé avec 1 % de TiC deviennent aussi nettement différentes, avec une limite élastique à la température ambiante de 800 MPa contre 400 MPa pour le matériau non renforcé.

Le phénomène observé ressemble beaucoup au mécanisme de solidification par germination hétérogène parfois utilisé dans les procédés de coulée par l'ajout de particules dites « inoculantes ». Ces particules peuvent en effet promouvoir la germination hétérogène lors de la solidification en facilitant l'apparition de germes solides dans le bain liquide. Ce mécanisme pourrait directement entrer en compétition avec la solidification épitaxiale et la croissance colonnaire des grains habituellement observée en LAM. Pour être efficace, une particule inoculante doit [1]–[3]:

- Avoir une bonne mouillabilité avec la matrice, soit minimiser son énergie d'interface avec les germes solides de celle-ci $\gamma_{p/s}$ (Figure P - 2). Ceci peut être obtenu avec un écart de paramètre de maille faible et une nature proche des liaisons interatomiques.
- Avoir une taille suffisante. En effet, pour qu'un germe solide soit stable dans le liquide et ne se dissolve pas, il doit être supérieur à un rayon critique R^* défini par $R^* = \frac{2\Gamma_{s/l}}{\Delta T_{surf}}$, où $\Gamma_{s/l}$ est le coefficient de Gibbs-Thomson et ΔT_{surf} la température de surfusion dans le

liquide. La particule inoculante doit donc avoir une taille qui permette à de tels germes de se former.

- Être elle-même stable dans le liquide.
- Ne pas sédimenter ou flotter dans le bain liquide.

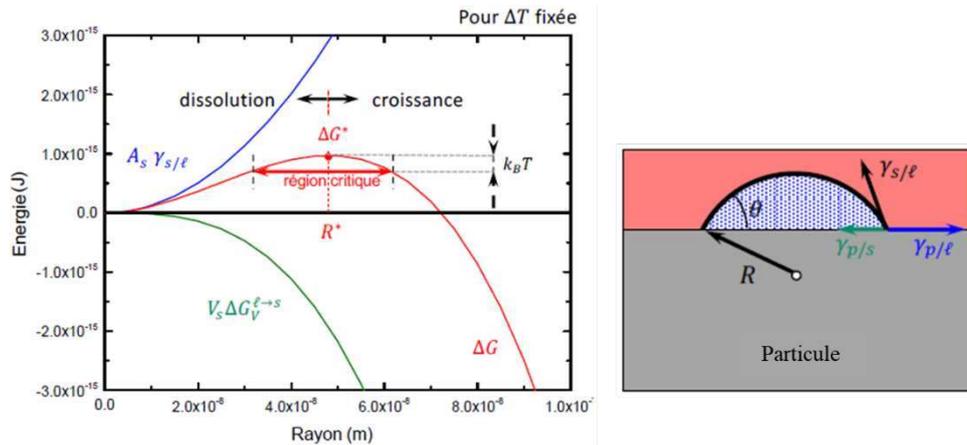


Figure P - 2 : Variation de l'enthalpie libre (courbe rouge) provoqué par la formation d'un germe de rayon R en fonction du à la variation d'énergie volumique (courbe verte) et d'énergie surfacique (courbe bleue) [4].

La ferrite α a un réseau cubique centré avec un paramètre de maille d'environ 2,8 Å. L' Y_2O_3 a un réseau cubique centré avec un paramètre de maille de 10,6 Å et est connu pour avoir une mauvaise mouillabilité avec la ferrite. De plus, sa température de fusion est d'environ 2410 °C et les particules de renforts semblent fondre en formant des phases grossières après SLM, qui ont en plus tendance à flotter hors du bain. Cela est cohérent avec les températures atteintes lors du procédé, comprises entre 2000 °C et 3000 °C. Le TiC a lui une structure cubique face centrée avec un paramètre de maille plus proche d'environ 4,33 Å et une température de fusion plus élevée (3140 °C). Il est donc envisageable que les renforts de TiC aient un pouvoir inoculant que les renforts d' Y_2O_3 n'ont pas dans un acier Fe-14Cr, ce qui expliquerait les différentes microstructures obtenues.

L'obtention et l'étude de ce type de microstructure après LAM sont récentes dans la littérature, mais pas nouvelles. Quelques auteurs se sont en effet intéressés à l'ajout de particules de VC, TiC ou encore TiB₂ dans une poudre d'acier austénitique 316L [5]–[7]. Sur des alliages d'aluminium, la récente thèse de Mathieu Opprecht a permis de proposer une solution aux problèmes de fissuration à chaud de certaines nuances après SLM grâce à l'obtention de microstructures fines et equiaxes après ajout de renforts ZrO₂ [8].

Dans cette thèse, l'ajout de renforts TiC dans une matrice d'acier Fe-14Cr mène à des observations différentes de ces derniers travaux. A la périphérie des bains fondus, la microstructure semble rester encore un peu colonnaire (grains allongés), alors qu'au centre des bains fondus, celle-ci est entièrement composée de grains fins et equiaxes. Cette observation est mise en évidence par l'image MEB-BSE de la dernière couche solidifiée de la pièce (Figure

P - 3b), dans une coupe transverse aux cordons laissés par le passage du laser. Les mécanismes proposés ici pour expliquer la microstructure différente de ce matériau après SLM sont les suivants :

- Les particules de TiC ne fondent pas (ou pas toutes) après le passage du laser grâce à la température de fusion plus élevée ($T_{\text{fus}} = 3140 \text{ °C}$ contre $T_{\text{fus}} = 2680 \text{ °C}$ pour le ZrO_2).
- Les particules de TiC sont elles-mêmes inoculantes, elles favorisent l'apparition de germes solides dans le liquide et une croissance de grains equiaxe. Cela se traduit par un déplacement de la transition de croissance colonnaire à équiaxe des grains (CET) comme l'illustre le diagramme de Hunt en Figure P - 3a.
- En périphérie des bains fondus (début de solidification), les paramètres thermiques (gradient élevé et vitesse de solidification faible) restent plus favorables à une croissance des grains colonnaire malgré l'ajout des agents inoculants TiC.
- Au centre des bains fondus (fin de solidification), les paramètres thermiques (gradient plus faible et vitesse de solidification élevée) deviennent plus favorables à une croissance equiaxe des grains grâce à l'ajout des agents inoculants TiC.

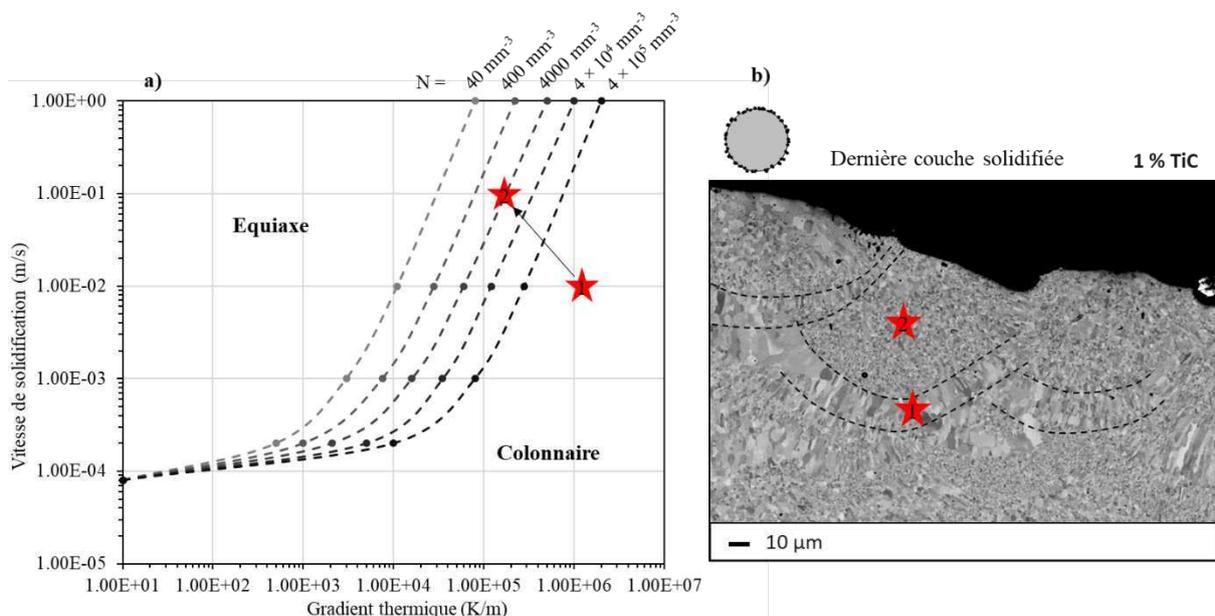


Figure P - 3 : Carte de solidification (inspirée de [9], [10], valeurs choisies arbitraires) (a), et image MEB de bords de fusion sur la dernière couche solidifiée.

Ces hypothèses devront être confirmées par des analyses plus fines, au MET notamment. La maîtrise de ces mécanismes de solidification en LAM peut ainsi offrir l'opportunité de contrôler la microstructure des pièces en plus de leur géométrie. Cela peut ouvrir la voie à de nouvelles compositions d'alliages spécifiques pour ces procédés.

Dans le cas des composants d'intérêts pour les matériaux ODS, de bonnes propriétés mécaniques à hautes températures et une bonne résistance aux dommages d'irradiation sont recherchées. Les aciers ferritiques renforcés par TiC et obtenus par LAM, malgré leur microstructure intéressante, ne permettent pas a priori d'obtenir les performances mécaniques

attendues au-delà de 600 °C. Toutefois, l'ajout de renforts différents ou la combinaison de plusieurs (TiN, ZrO₂...) pourraient faire émerger un compromis intéressant. Si des efforts de recherches autour des procédés LAM doivent être poursuivis pour la fabrication de tels composants, nous suggérons de les conduire dans cette direction.

Procédé Cold Spray

L'obtention de dépôts ODS par Cold Spray à partir d'une poudre co-broyée est une première dans la littérature scientifique. Ce nouveau chemin de consolidation fait émerger de nouvelles opportunités pour la conception de composants, mais aussi de nouvelles problématiques à résoudre pour confirmer cet intérêt.

Classiquement on obtient après CIC ou consolidation par SPS des ODS ferritiques avec des microstructures bimodales que l'on n'observe pratiquement pas dans l'ODS Cold Spray recuit. Cette particularité, qui laisse entendre que le Cold Spray permet d'obtenir des microstructures performantes non seulement vis-à-vis du comportement mécanique mais aussi vis-à-vis de la mise en forme nécessite d'être mieux comprise. Une étude sur les poudres classées par taille et recuites (par exemple $< 50 \mu\text{m}$, $50 - 100 \mu\text{m}$, $> 100 \mu\text{m}$) sera nécessaire pour préciser si ce phénomène provient des poudres tamisées à $50 \mu\text{m}$ ou des déformations plastiques de la poudre lors du Cold Spray. Pour suivre le phénomène de recristallisation il sera intéressant de réaliser des observations microstructurales après différentes températures de recuit et diverses études par calorimétrie, entre autres. En ce qui concerne la précipitation, une caractéristique très particulière des ODS Cold Spray provient du fait qu'ils sont consolidés avant que la précipitation n'ait lieu contrairement aux autres techniques comme le filage à chaud, le SPS ou la CIC. On sait que des éléments en solution comme le titane ont une affinité très particulière pour les surfaces et cherchent à migrer vers les surfaces libres avant la consolidation [11], [12]. Les matériaux ODS conventionnels pourraient former plus facilement des oxydes grossiers aux joints de particules de poudre, avant que le matériau ne soit complètement consolidé. Dans le cas du Cold Spray, après adhésion des poudres et avant le traitement thermique, le titane ne voit plus de surface libre et les séquences de précipitation intra-poudres pourraient en être perturbées par rapport à ce que l'on observe classiquement. Une étude minutieuse sera nécessaire pour préciser ces éléments, on note déjà que les microstructures Cold Spray ne présentent pas exactement le même état de précipitation que des structures provenant de la CIC (chapitre IV). Il est envisageable que l'on observe moins de phases grossières par Cold Spray ce qui pourrait présenter un avantage pour les propriétés mécaniques et de mise en forme du matériau.

Il sera nécessaire de comprendre l'origine des fissures que l'on observe dans le matériau lorsque la couche de Cold Spray augmente son épaisseur. Cela constitue un frein pour obtenir des pièces plus épaisses et denses. Les contraintes résiduelles pourraient jouer un rôle important et seront à mesurer avec différentes techniques. A la suite de ces travaux, deux mécanismes sont envisagés pour expliquer l'origine de ce phénomène. Ils sont illustrés dans la Figure P - 4 et sont les suivants :

- La délamination par flambage (buckling driven delamination). Ce phénomène est bien connu dans les dépôts de couches minces en contrainte de compression. Il est par exemple à l'origine des « bulles » qui conduisent ensuite à une délamination de la peinture sur les murs. Il est aussi observé dans des dépôts de projection thermique à plus hautes températures, causé par des contraintes induites thermiquement. La délamination induite par ce mécanisme possède des ressemblances avec la fissure observée dans les dépôts ODS.
- Le dommage par impact à « hypervélocité » (hypervelocity impact damage). Ce phénomène est par exemple rencontré dans le domaine aérospatial lors de l'étude des dommages provoqués par les débris spatiaux sur les satellites en orbite. Des particules de petites dimensions ayant une vitesse très élevée peuvent provoquer des fissures importantes dans un matériau, dans une région proche de la surface opposée à l'impact. Les analogies avec le cold spray sont intéressantes. Ces fissures seraient dues à la réflexion des ondes de contraintes en compression après impact qui pourraient provoquer une succession d'ondes de contraintes en traction dans le matériau. Ces dernières participeraient ainsi à la croissance de défauts macroscopiques (porosités, fissures) et à leur interconnexion.

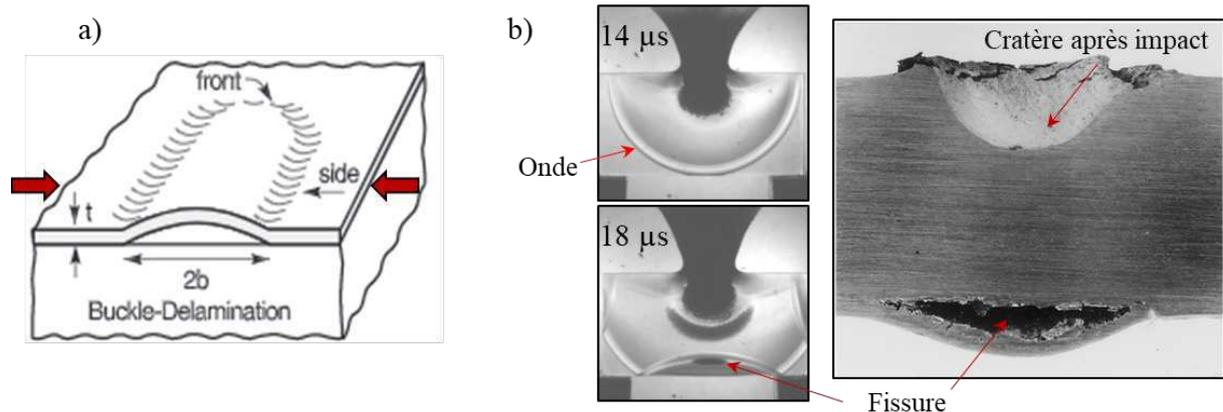


Figure P - 4 : Illustration du phénomène de « buckling driven delamination » (a) [13], et du phénomène de « décaillage » (spall fracture) après impact à hypervélocité (b) [14], [15].

L'effet de traitements thermomécaniques sur les dépôts est une piste particulièrement intéressante pour refermer fissures et porosités présentes dans le matériau et augmenter sa ductilité.

Enfin, l'état actuel de la technologie cold spray permet déjà d'envisager la fabrication de composants d'intérêts pour le nucléaire.

Le cold spray pourrait en effet servir de procédé de consolidation pour la fabrication de tubes pour le gainage combustible.

Dans le cadre des réacteurs à fusion, le cold spray pourrait être utilisé pour le récent concept de première paroi face au plasma constitué d'une plaque d'acier ODS de 2 à 4 mm par-dessus la structure en EUROFER [16].

Les avancées technologiques du procédé cold spray seront aussi à suivre. De nombreuses équipes cherchent à étendre ce procédé à la fabrication additive et l'obtention de pièces de plus grandes dimensions pourrait devenir accessible.

FIN

Bibliographie de la conclusion et des perspectives

- [1] W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of solidification*, 3. rev. ed., Reprinted. Aedermannsdorf: Trans Tech Publ, 1992.
- [2] B. Bramfitt, “The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron,” *Metall. Trans.*, vol. 1, 1970.
- [3] N. Balasubramani, G. Wang, D. H. StJohn, and M. S. Dargusch, “The Poisoning Effect of Al and Be on Mg—1 wt.% Zr Alloy and the Role of Ultrasonic Treatment on Grain Refinement,” *Front. Mater.*, vol. 6, Dec. 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00322.
- [4] J. Zollinger, “Germination et inoculation,” presented at the Ecole Thématique Solidification, 2021.
- [5] B. AlMangour, D. Grzesiak, and Jenn-MingYang, “Selective laser melting of TiC reinforced 316L stainless steel matrix nanocomposites: Influence of starting TiC particle size and volume content,” *Mater. Des.*, vol. 104, pp. 141–151, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.05.018.
- [6] B. AlMangour, Y.-K. Kim, D. Grzesiak, and K.-A. Lee, “Novel TiB₂-reinforced 316L stainless steel nanocomposites with excellent room- and high-temperature yield strength developed by additive manufacturing,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 156, pp. 51–63, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.07.050.
- [7] B. Li, B. Qian, Y. Xu, Z. Liu, J. Zhang, and F. Xuan, “Additive manufacturing of ultrafine-grained austenitic stainless steel matrix composite via vanadium carbide reinforcement addition and selective laser melting: Formation mechanism and strengthening effect,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 745, pp. 495–508, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.01.008.
- [8] M. Opprecht, “Une méthode pour résoudre le phénomène de fissuration à chaud de l’alliage 6061 imprimé par fusion laser sur lit de poudre : de la compréhension des microstructures duplex aux avantages de la solution développée,” Université Grenoble Alpes, 2021.
- [9] W. Kurz, C. Bezençon, and Gäumann, “Columnar to equiaxed transition in solidification processing,” *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2, 2001.
- [10] J. D. Hunt, “Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic,” *Mater. Sci. Eng.*, 1984.
- [11] A. R. Miedema, “Surface energies of solid metals,” *Surf. Energ. Solid Met.*, 1978.
- [12] J. M. Roussel, G. Tréglia, and B. Legrand, “Surface Segregation Maps Derived from Tight-Binding Ising Model,” *Solid State Phenom.*, vol. 172–174, pp. 1008–1015, Jun. 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.172-174.1008.
- [13] J. W. Hutchinson, M. Y. He, and A. G. Evans, “The influence of imperfections on the nucleation and propagation of buckling driven delaminations,” *J. Mech. Phys. Solids*, 2000.
- [14] N. Kawai *et al.*, “Stress Wave and Damage Propagation in Transparent Materials Subjected to Hypervelocity Impact,” *Procedia Eng.*, vol. 103, pp. 287–293, 2015, doi: 10.1016/j.proeng.2015.04.049.
- [15] L. E. Murr *et al.*, “The low-velocity-to-hypervelocity penetration transition for impact craters in metal targets,” *Mater. Sci. Eng. A*, pp. 166–182, 1998.

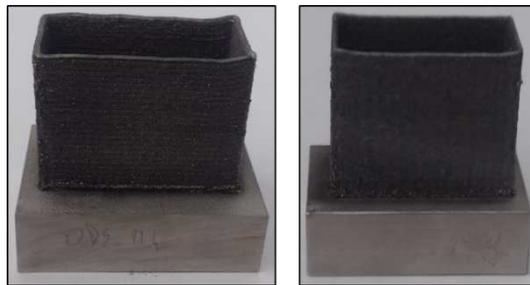
- [16] M. Rieth *et al.*, “Impact of materials technology on the breeding blanket design – Recent progress and case studies in materials technology,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 166, p. 112275, May 2021, doi: 10.1016/j.fusengdes.2021.112275.

Annexe 1 : Caractérisations microstructurales complémentaires

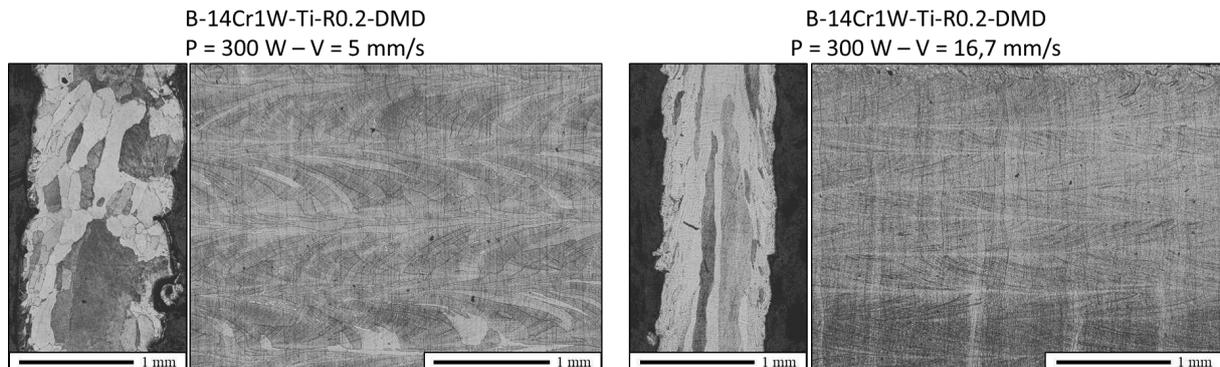
Matériaux obtenus par DMD

Consolidés à partir de la poudre ODS co-broyée **B-14Cr1W-Ti-R0.2-DMD**.

Image des échantillons sous forme de cheminés :



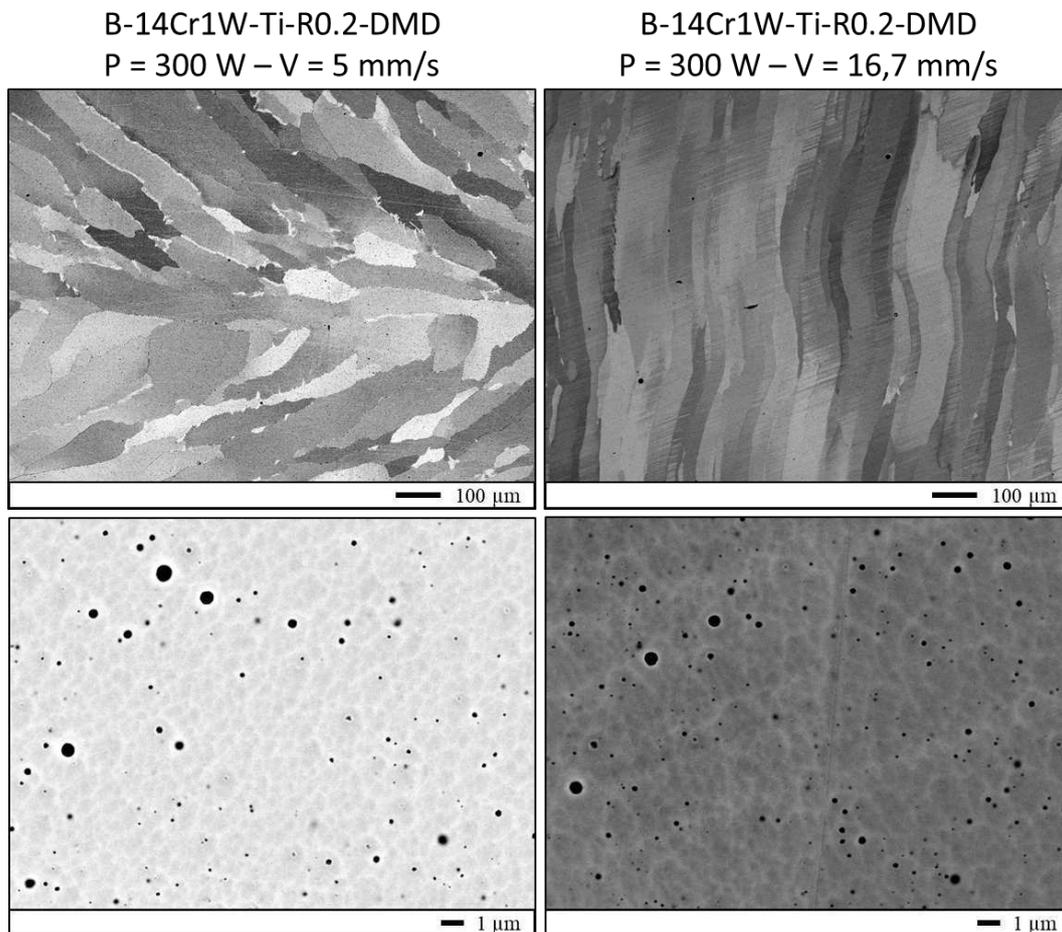
Images optiques montrant la microstructure après attaque chimique des échantillons ODS consolidés par DMD, selon la tranche et selon la face des murs :



Les dimensions des bains de fusion :

Echantillons	Largeur (μm)	Profondeur (μm)
P = 300 W – V = 5 mm/s	1300 μm	~ 800 μm
P = 300 W – V = 16,7 mm/s	1000 μm	~ 400 μm

Images MEB (BSE) montrant la microstructure des échantillons ODS consolidés par DMD, et la distribution des nanoparticules :



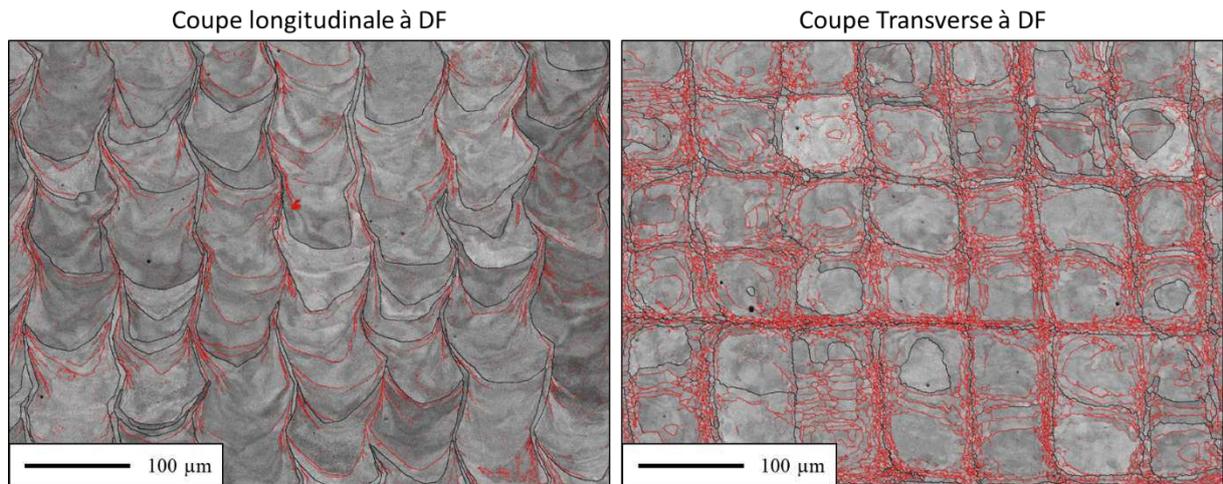
Les microstructures ressemblent beaucoup à celles des matériaux SLM, avec une taille de grains et de particules encore plus grossières. A $V = 5\text{ mm/s}$, les grains colonnaires suivent la direction du laser. En passant à une vitesse de balayage de la buse plus élevée ($16,7\text{ mm/s}$), les grains colonnaires s'alignent selon la direction de fabrication, de la même manière qu'en SLM.

Matériaux obtenus par SLM

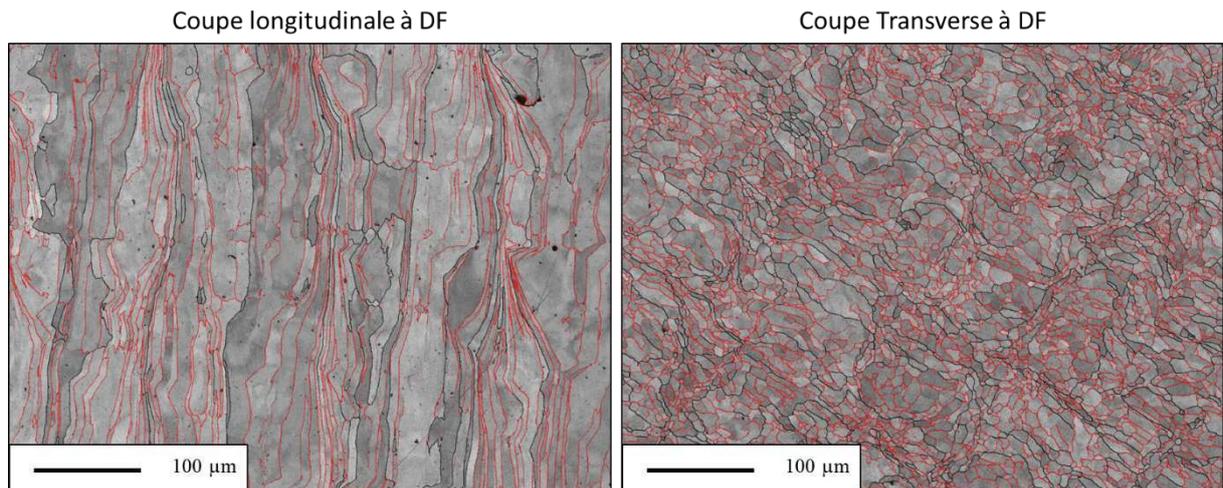
Analyses complémentaires des cartographies EBSD pour les matériaux **A-14Cr1W-NR-SLM** et **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM**.

Les joints de grains à faible désorientation (2 à 15°), **LAGB**, sont représentés par les lignes **rouges**. Les joints de grains à forte désorientation (> 15°), **HAGB**, sont représentés par les lignes **noires**. Le fond gris représente l'indice de qualité de la cartographie (IQ).

Cartographies EBSD du matériau non renforcé **A-14Cr1W-NR-SLM** :



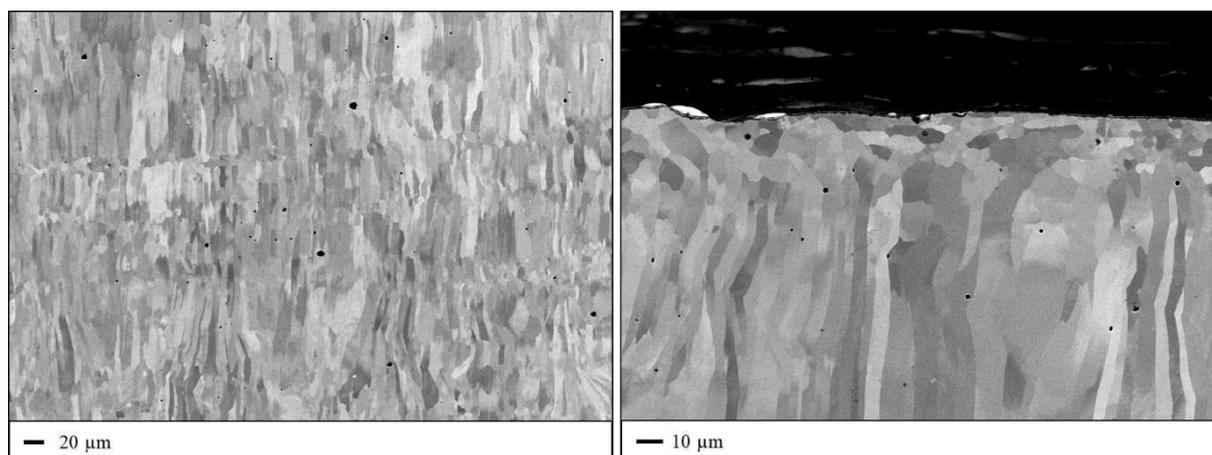
Cartographies EBSD du matériau ODS **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** :



Matériau consolidé par SLM puis recuit

Le matériau ODS obtenu par SLM **C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM** a été observé au MEB après un recuit à 1100 °C pendant 30 min.

Les images MEB (BSE) suivantes montrent l'état de la microstructure après ce recuit, en cœur de la pièce et au niveau de la couche supérieure (dernière couche solidifiée).



Aucun changement de microstructure n'est observé en cœur de la pièce. Il n'y a pas de recristallisation et les grains restent colonnaires. On peut cependant observer une recristallisation en grains équiaxes d'un diamètre d'environ 10 µm au niveau de la dernière couche solidifiée de la pièce.

Ceci s'explique par le fait que les couches internes subissent un recuit cyclique dû au passage du laser pour consolider les couches supérieures à celles-ci. La dernière couche ne subit pas ce recuit cyclique.

Matériaux consolidés par cold spray

Consolidés à partir des poudres ODS STARS S-14Cr2W-YTi-0.1/0.2O-CS-N.

Images optiques montrant les dépôts bruts de projection après polissage.

S-14Cr2W-YTi-0.1O-CS-N
Brut de projection



S-14Cr2W-YTi-0.2O-CS-N
Brut de projection



Annexe 2 : Paramètres d'ajustement

SAS

On rappelle le modèle utilisé pour ajuster les données expérimentales SANS ou SAXS :

$$I(q) = A \times q^{-n} + \frac{f_v \Delta \rho_{SLD}^2}{V_{sph,moy}} \int_{r=0}^{\infty} h(r) V_{sph}^2(r) F_{sph}(q, r) dr + C_{laue} \quad | \quad (en \text{ cm}^{-1})$$

Valeurs ajustées des paramètres du modèle appliqué aux données SANS (la mention « * » signifie que le paramètre est fixé) :

Poudre ou Matériau	Laue	Porod		Particules (sphères)			h(r)
	C_{laue} (cm^{-1})	A ($\times 10^{-6}$)	n	f_v	$\Delta \rho_{SLD}^*$ ($\times 10^{-6} \cdot \text{Å}^{-2}$)	r_{moy} (nm)	s^*
B-Zoz2	0,0117	7,85	3,64				
B-Zoz4	0,0113	15,7	3,42				
B-Zoz6	0,0113	2,05	3,33				
B-Zoz12	0,0135	12,0	3,40				
B-Zoz2-SPS	$\sim 2 \cdot 10^{-9}$	6,86	3,61	0,00077	4,219	4,08	0,1
B-Zoz4-SPS	$\sim 3 \cdot 10^{-9}$	16,3	3,27	0,00183	4,219	3,56	0,1
B-Zoz6-SPS	$\sim 3 \cdot 10^{-9}$	47,9	2,94	0,00231	4,219	2,83	0,1
B-Zoz12-SPS	$\sim 3 \cdot 10^{-9}$	32,8	3,03	0,00477	4,219	2,34	0,1

Matériau	Laue	Porod		Particules (sphères)			h(r)
	C_{laue} (cm^{-1})	A ($\times 10^{-6}$)	n	f_v	$\Delta \rho_{SLD}^*$ ($\times 10^{-6} \cdot \text{Å}^{-2}$)	r_{moy} (nm)	s^*
B-14Cr1W-R0.2-CIC	0,0367	19,5	2,91	0,00424	4,219	2,62	0,1

Valeurs ajustées des paramètres du modèle appliqué aux données SAXS (la mention « * » signifie que le paramètre est fixé) :

Matériau	Laue	Porod		Particules (sphères)			h(r)
	C_{laue} (cm^{-1})	A	n	f_v	$\Delta\rho_{SLD}^*$ ($\times 10^{-6}.A^{-2}$)	r_{moy} (nm)	s^*
B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC	0,313	0,00478	2,49	0,00232	24,4	2,02	0,1

Matériau SLM	Laue	Porod		Particules (sphères)			h(r)
	C_{laue} (cm^{-1})	A	n	f_v	$\Delta\rho_{SLD}^*$ ($\times 10^{-6}.A^{-2}$)	r_{moy} (nm)	s^*
A-14Cr1W-NR-SLM	0,277	0,00381	2,92	0,000591	24,4	26,58	0,1
A-14Cr1W-Ti-NR-SLM	0,476	0,00029	3,64	0,001090	24,4	17,28	0,1
C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM	0,309	0,00046	3,28	0,000179	24,4	18,36	0,1
B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM	0,677	0,00164	3,30	0,000363	24,4	18,96	0,1

Matériau Cold Spray	Laue	Porod		Particules (sphères)			h(r)
	C_{laue} (cm^{-1})	A	n	f_v	$\Delta\rho_{SLD}^*$ ($\times 10^{-6}.A^{-2}$)	r_{moy} (nm)	s^*
A-14Cr2W-NR-CS-N Brut	1,160	0,00095	3,33	0,000356	24,4	6,95	0,1
A-14Cr2W-NR-CS-N Recuit	1,075	0,00015	3,59	0,000312	24,4	8,39	0,1
S-14Cr2W-YTi-0.1O-CS-N Brut	0,542	0,00061	3,29	0,000267	24,4	5,47	0,1
S-14Cr2W-YTi-0.1O-CS-N Recuit	0,438	0,00009	3,78	0,000324	24,4	5,37	0,1
S-14Cr2W-YTi-0.2O-CS-N Recuit	0,890	0,00031	3,78	$\sim 10^{-8}$	24,4	13,0	0,1
B-14Cr2W-Ti-R0.2_50-CS-He Brut	0,327	0,00052	3,36	0,005338	24,4	0,597	0,1
B-14Cr2W-Ti-R0.2_50-CS-He Recuit	0,309	0,000249	3,59	0,003257	24,4	1,33	0,1

Annexe 3 : Résumé des essais mécaniques de traction

Procédé conventionnel (CIC)

B-14Cr1W-Ti-R0.2-CIC

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	856.25	934.54	5.38	15.25	57.31%
550 °C	486.86	522.59	2.7	15	-
650 °C	249.42	251.32	0.54	22.67	23.59%
700 °C	197.36	200.87	10.21	16.49	21.98%

SLM

A-14Cr1W-NR-SLM

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	411.04	504.71	10.14	29.41	90.73%
20 °C (doublé)	411.26	502.93	9.9	29.41	88.42%
650 °C	171.89	173.2	0.79	34.24	95.79%
700 °C	129.33	130.25	0.49	35.13	93.59%

A-14Cr1W-NR-SLM, Recuit 1100 °C pendant 30 min

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	298.04	433.95	13.8	34.21	85.07%
20 °C (doublé)	295.07	431.88	14.8	36.87	82.64%
650 °C	135.7	142.29	1.48	59.58	95.90%

C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	397.66	461.96	9.84	30.54	92.98%
20 °C (doublé)	401.91	464.6	10.12	32.49	88.04%
650 °C	202.12	202.41	0.16	24.34	92.08%
700 °C	154.35	154.48	0.18	29.06	96.19%

C-14Cr1W-Ti-R0.5-SLM, Recuit 1100 °C pendant 30 min

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	266.18	388.61	13.42	37.04	89.51%
650 °C	114.82	122.66	1.67	53.6	96.69%

B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM

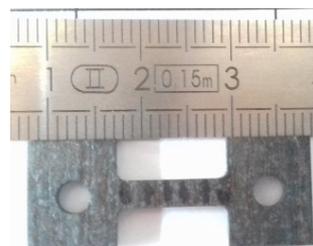
Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	319.35	319.35	0	0	~ 1 %
20 °C (doublé)	363.62	363.62	0.02	0.02	~ 1 %
650 °C	141.12	141.53	0.15	6.44	~ 1 %

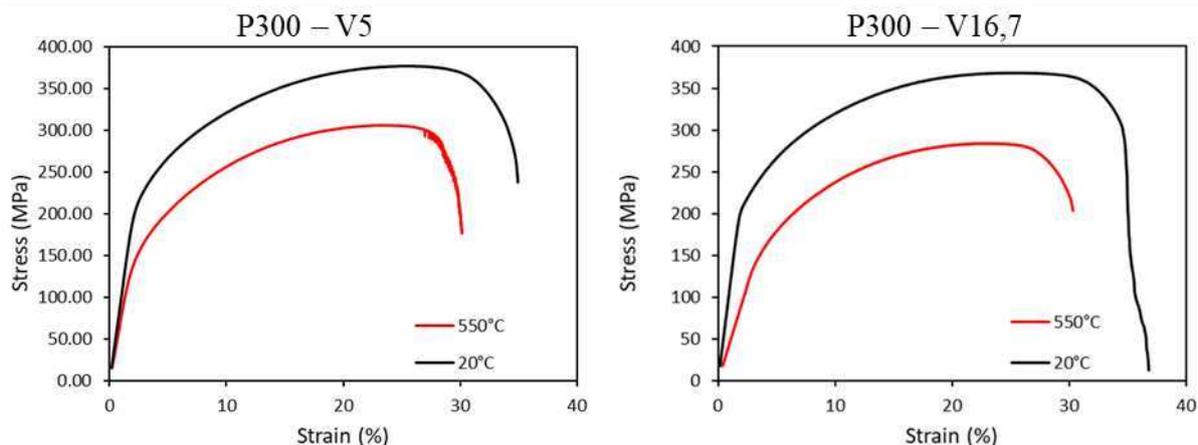
B-14Cr1W-Ti-R0.2-SLM, Recuit 1100 °C pendant 30 min

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	403.49	496.68	10.13	28.44	-
20 °C (doublé)	279.87	353.87	2.32	12.79	-
650 °C	118.53	134.52	3.41	31.84	-

DMD

Les éprouvettes prélevées dans les murs obtenus par DMD sont des éprouvettes de type « alexandre », un peu différentes des éprouvettes « SING » prélevées dans les blocs SLM. L'image suivante montre le type d'éprouvette utilisé et ses dimensions.





B-14Cr1W-Ti-R0.2-DMD, P = 300 W – V = 5 mm/s

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	205	377	19,3	32,6	-
550 °C	137	306	21,4	27,8	-

B-14Cr1W-Ti-R0.2-DMD, P = 300 W – V = 16,7 mm/s

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	206	368	16,6	36,7	-
550 °C	146	284	21,8	25,9	-

Cold Spray

A-14Cr1W-NR-CS-N, brut de projection

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	0	160.21	0	0	~ 1 %

A-14Cr1W-NR-CS-N, recuit 1100 °C pendant 30 min

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	299.53	420.14	14.2	21.11	27.11%
650 °C	88.84	138.99	13.44	51.52	42.36%
700 °C	71.25	88.47	10.38	49.77	44.19%

S-14Cr2W-YTi-0.1O-CS-N, brut de projection

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	0	106.7	0	0	~ 1 %

S-14Cr2W-YTi-0.1O-CS-N, recuit 1100 °C pendant 30 min

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	328.35	486.32	9.76	13.4	18.69%
650 °C	139.2	168.42	7.6	35.89	32.08%

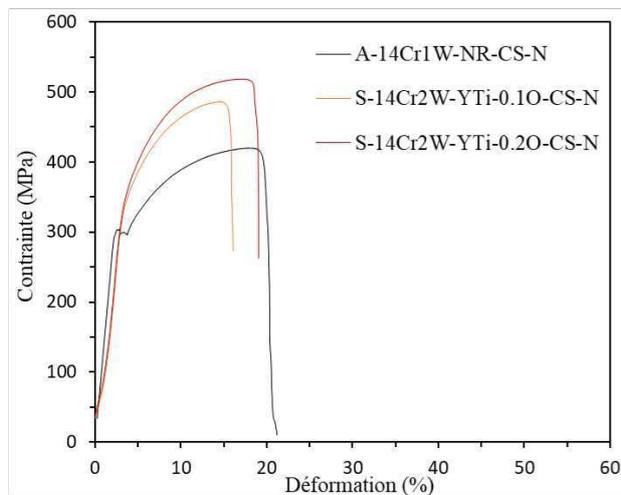
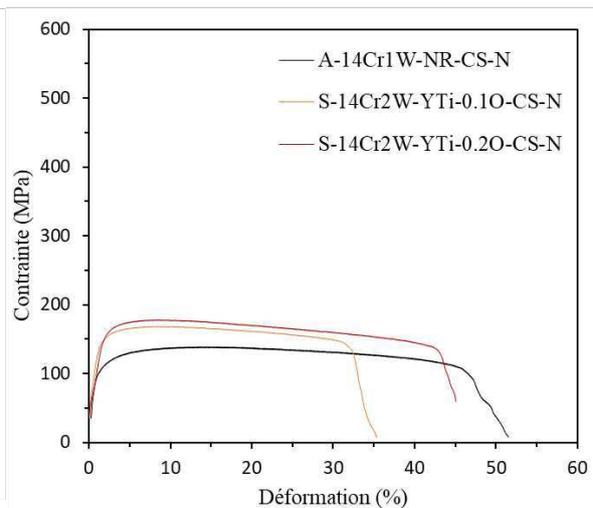
S-14Cr2W-YTi-0.2O-CS-N, brut de projection

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	54.46	63.98	0	~ 1 %	

S-14Cr2W-YTi-0.2O-CS-N, recuit 1100 °C pendant 30 min

Température	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	333.25	518.7	11.86	16.53	19.75%
650 °C	148.01	177.93	6.73	44.72	38.46%

Les images suivantes présentent les courbes de tractions des dépôts recuits issus des poudres STARS et non renforcé projetées par cold spray :

20 °C**650 °C**

B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He, brut de projection

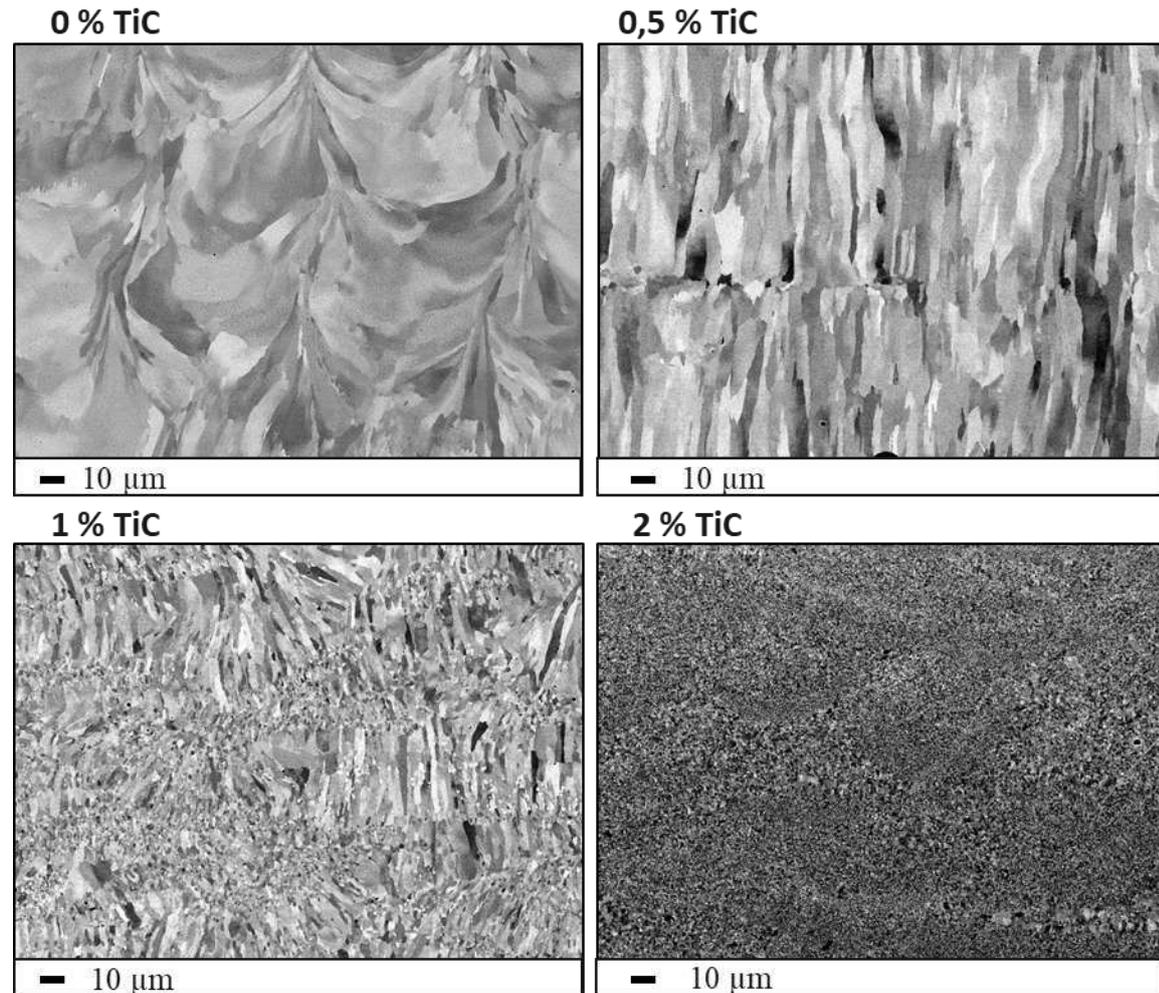
Température	$R_{p0,2}$ (MPa)	Rm (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	0	631.5	0	0	~ 1 %
20 °C (doublé)	0	440.52	0	0	~ 1 %
650 °C	226.47	229.82	0.53	5.35	~ 1 %

B-14Cr1W-Ti-R0.2_50-CS-He, recuit 1100 °C pendant 30 min

Température	$R_{p0,2}$ (MPa)	Rm (MPa)	Ag (%)	A (%)	Z (%)
20 °C	679.65	772.93	5.11	6.32	13.08%
20 °C (doublé)	677.29	786.78	6.02	7.62	12.76%
650 °C	264.19	272.21	1.86	5.1	7.48%
700 °C	235.22	238.88	0.95	5.31	8.64%

Annexe 4 : Microstructures des aciers renforcés par ajout de TiC

Microstructures des pièces SLM consolidées à partir de la poudre A-14Cr1W-NR sans renforts, avec 0,5 % de TiC, 1 % de TiC, et 2 % de TiC.



Résumé : Elaboration d'aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened) par fabrication additive laser et cold spray : Compréhension des relations procédé – microstructure

Les aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened) ferrito-martensitiques sont des matériaux qui présentent une très bonne résistance au fluage et au gonflement sous irradiation. Ces propriétés en font des candidats très étudiés pour les matériaux de gainage des réacteurs de génération IV, ou de structure pour les réacteurs à fusion thermonucléaire. La dispersion des nano-oxydes qui renforcent le matériau est obtenue par métallurgie des poudres. Le co-broyage d'une poudre d'acier atomisée avec une poudre d'oxyde (Y_2O_3) conduit à la dissolution de l'oxyde dans la matrice. Lors de la consolidation à chaud (CIC ou extrusion à chaud) la précipitation des nano-oxydes a lieu. La conception de composants avec ces matériaux et leur géométrie finale pourraient être améliorée grâce à la fabrication additive (FA).

Les récentes évolutions des technologies de FA pourraient permettre de diminuer les délais et coûts de production, tout en augmentant la complexité géométrique et fonctionnelles des pièces. Elles offrent une nouvelle liberté de conception par rapport aux procédés de fabrication soustractive conventionnels.

L'objectif de ces travaux de thèse a été d'évaluer les potentiels de différentes techniques de fabrication additive (SLM, DMD, et Cold Spray) pour les aciers ODS.

Trois types de poudre ODS (co-broyée, composite et STARS) ont été obtenus pour déterminer les couples poudre – procédé les plus intéressants. Les matériaux élaborés à partir de ces différentes combinaisons ont été caractérisés à plusieurs échelles. Leur quantité de défauts macroscopiques (porosités, fissures) a été analysé afin d'optimiser les paramètres de fabrication. Leur microstructure granulaire a été observée avant et après recuit à 1100 °C par microscopie optique, électronique et EBSD. La nano-précipitation a été analysée par MEB, MET et par diffusion des rayons-X aux petits angles. Une méthode d'analyse d'image alliant des acquisitions en microscopie électronique en haute définition et un logiciel par apprentissage supervisé a été utilisée. Enfin, les propriétés mécaniques de traction à chaud des différents matériaux ont été évaluées et sont en bon accord avec leurs caractéristiques microstructurales.

Les résultats obtenus indiquent que les procédés de fabrication laser (SLM, DMD) ne permettent pas d'obtenir des aciers ODS avec de bonnes performances, quel que soit le type de poudre utilisé. L'yttrium forme des phases grossières fragiles et la population de nano-précipités est peu dense. Cela conduit à des propriétés de traction équivalentes à un acier non renforcé. La méthode d'élaboration d'une poudre composite mise en place permet néanmoins d'adapter très facilement la nature et teneur des renforts ajoutés. L'utilisation de renforts TiC conduit à des microstructures très fines et composées de grains équiaxes. Ces microstructures atypiques en fabrication additive laser offrent des perspectives intéressantes.

Les aciers ODS obtenus par cold spray à partir d'une poudre co-broyée présentent des caractéristiques semblables à des aciers ODS conventionnels. Après recuit, ceux-ci présentent une microstructure similaire aux aciers ODS obtenus par CIC. Toutefois, les grains grossiers occupent une fraction plus importante de la microstructure, ce qui atteste d'une recristallisation plus avancée. La dureté et la limite élastique moins élevées de ce matériau par rapport à son équivalent CIC confortent ce résultat qui est encourageant pour mettre en forme le matériau. La grande densité de nano-oxydes Y-Ti-O dans l'acier ODS Cold Spray lui permet d'avoir une résistance mécanique à 700 °C supérieure de 50 MPa par rapport à l'ODS CIC. Le matériau Cold-Spray présente toutefois une perte de ductilité qu'il conviendra de mieux comprendre afin de proposer des solutions. Les analyses conduites ont permis de proposer des mécanismes pour expliquer ce comportement qui serait causé par la présence de microfissures et de porosités dans la pièce.

Abstract : Elaboration of ODS (Oxide Dispersion Strengthened) steels by laser additive manufacturing and cold spray : An understanding of the process - microstructure relationships

ODS (Oxide Dispersion Strengthened) steels are materials that exhibit very good resistance to creep and swelling under irradiation. These properties make them good candidates for cladding materials in Generation IV reactors, or for structural materials in thermonuclear fusion reactors. The dispersion of the nano-oxides, which reinforce the material, is obtained by powder metallurgy. Mechanical-alloying of an atomized steel powder with an oxide powder (Y_2O_3) results in the oxide dissolution in the matrix. During hot consolidation (hot isostatic pressure or hot extrusion), the precipitation of the nano-oxides takes place. Designs of component with these materials and their final geometry could be improved using additive manufacturing.

Since the 2010s, recent developments in additive manufacturing technologies could enable to reduce lead times and costs, while increasing the geometric, hierarchical and functional complexity of parts. They pave the way to new freedom of design compared to conventional subtractive manufacturing processes.

The objective of this thesis work was to assess the potentials of different additive manufacturing techniques (SLM, DMD, and Cold Spray) for ODS steels.

Thus, three types of ODS powder (mechanically-alloyed, composite and STARS) were obtained to determine the most interesting powder-process combinations. The materials produced from these different combinations have been characterized at several scales. The amount of macroscopic defects (porosities, cracks) was analyzed in order to optimize the manufacturing parameters. Their granular microstructure was observed before and after annealing at 1100 °C by optical and electron microscopy (SEM, EBSD). The nano-precipitation was analyzed by SEM, TEM and by small angle X-rays scattering. An image analysis method combining high definition electron microscopy images and a machine learning software was implemented. Finally, the high temperature tensile properties of these different materials were evaluated and are in good agreement with their microstructural characteristics. The comparison of the whole characterization results enabled to select the relevant manufacturing paths.

The results obtained indicate that laser additive manufacturing processes (SLM, DMD) lead to ODS steels with low performance, regardless the type of powder used. The yttrium content can greatly decrease after consolidation. It also forms fragile Y-rich coarse phases, and the density of the nano-precipitates population appears very low. These microstructural characteristics induce tensile properties equivalent to those of an unreinforced steel. Nevertheless, the composite powder elaboration method implemented in this work makes it very easy to adapt the nature and content of the reinforcements added to the base powder. Using TiC nano-particles, very fine microstructures composed of equiaxed grains were obtained. These unusual microstructures in laser additive manufacturing offer interesting prospects.

ODS steels obtained by cold spray from a mechanically-alloyed powder have characteristics similar to conventional ODS steels. After annealing, these materials have a microstructure similar to the ODS steels obtained by HIP. However, the coarse grains take up a much larger fraction of the microstructure and attest to a more advanced recrystallization. The lower hardness and elastic limit of this material compared to its HIP equivalent confirm this result, which is very encouraging if further shaping should be aimed. The very high density of Y-Ti-O nano-oxides in the Cold Sprayed ODS steel enables to achieve a mechanical resistance at 700 °C which is 50 MPa higher than the HIPed ODS. However, this material exhibits a loss of ductility which will have to be resolved. The analyzes carried out enabled to suggest two mechanisms to explain this damage, which would be caused by the presence of microcracks and porosities in the part.