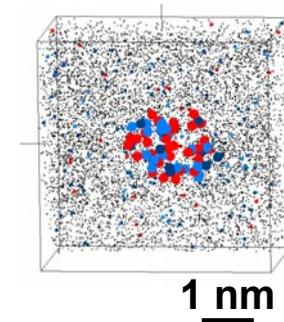
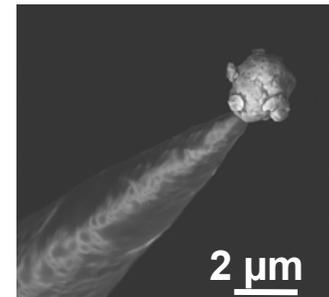
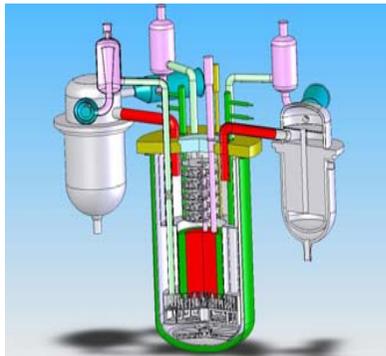


# Synthèse et caractérisation d'un acier ODS préparé par un procédé alternatif inspiré du broyage réactif

## Etude de l'influence des conditions de broyage et recuit

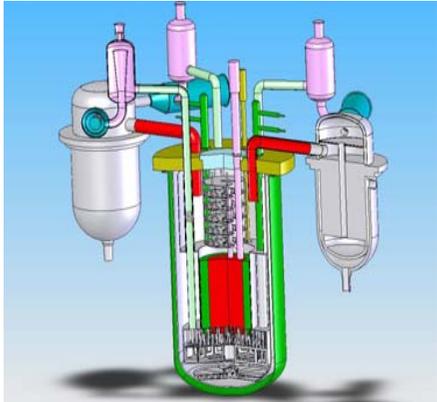


**Mathilde Brocq**

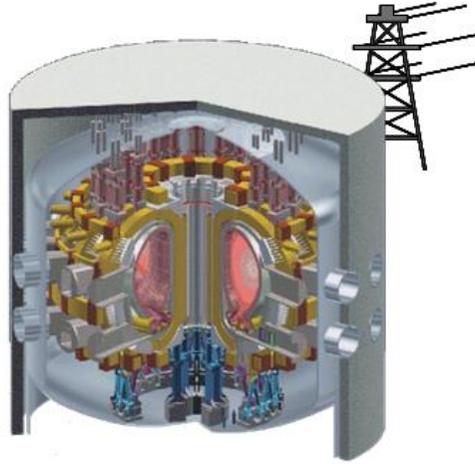
Service de Recherches de Métallurgie Physique  
CEA - DEN - DMN - SRMP

F. Legendre : encadrant CEA

G. Le Càer : directeur de thèse



*RNR-Na, réacteur à fission  
de Génération IV*



*Réacteur à fusion*

Dans les **réacteurs nucléaires du futur**, conditions plus sévères dans le cœur du réacteur

→ Hautes  $T^\circ$ , irradiation

*Pour gaines des RNR-Na :*  
 $T \sim 550 \text{ à } 700^\circ\text{C}$  ; 150 dpa



Développement de **nouveaux matériaux de structure** avec :

- Faibles activation et gonflement sous irradiation
- Conservation de ductilité et résistance au fluage thermique
- Résistance à la corrosion

→ **Aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened) = candidat prometteur**

Matrice ferritique  
ou martensitique

Ex : Fe-14Cr-2W (% mass.)

**Acier ODS =**  
renforcée par

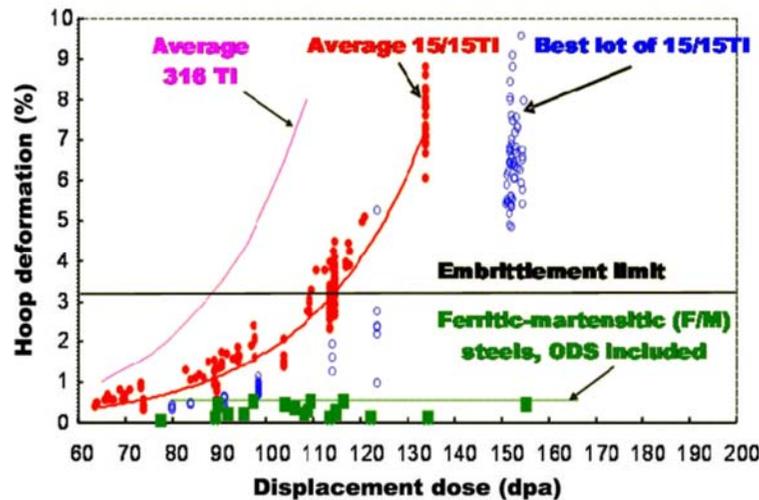
une dispersion d'oxydes  
nanométriques

Ex : oxydes d'yttrium, de titane

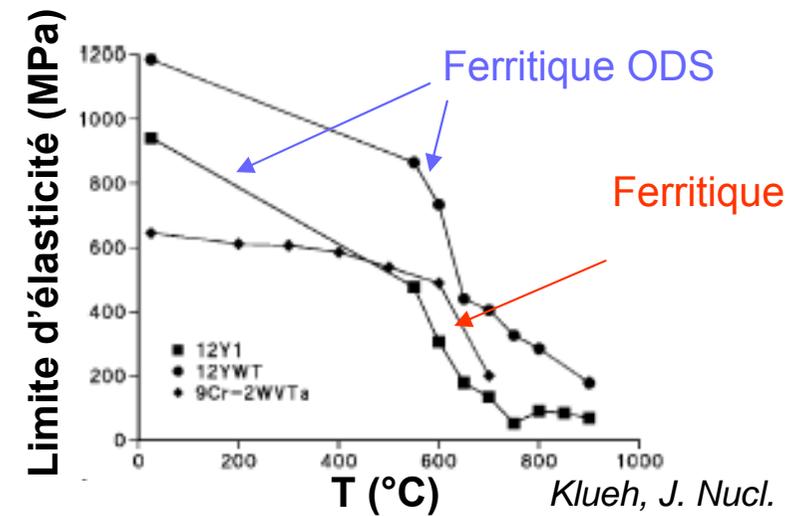
**Résistance au gonflement  
sous irradiation**

**Résistance au fluage à  
hautes T°**

→ Structure cubique centrée



J.L. Seran, 2006, DT-DMN



Klueh, J. Nucl.  
Mater., 2005

Matrice ferritique  
ou martensitique

Ex : Fe-14Cr-2W (% mass.)

**Acier ODS =**  
renforcée par

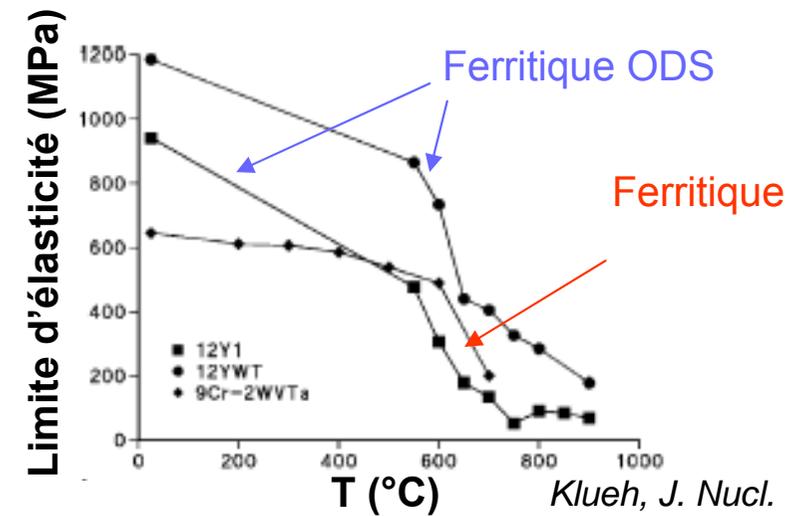
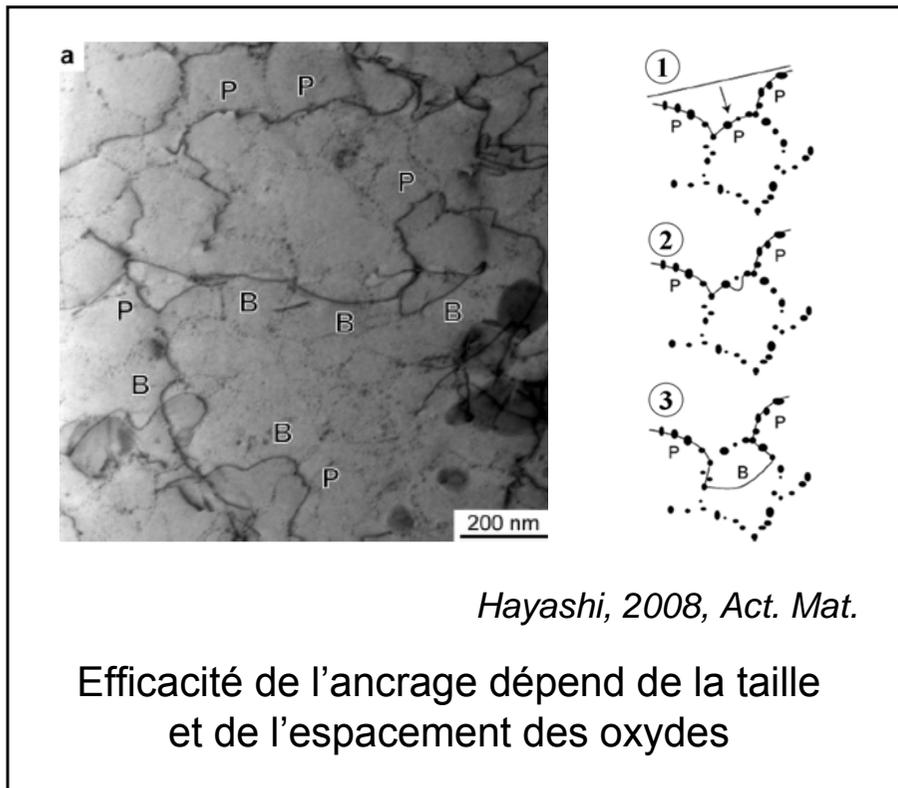
une dispersion d'oxydes  
nanométriques

Ex : oxydes d'yttrium, de titane

**Résistance au gonflement  
sous irradiation**

**Résistance au fluage à  
hautes T°**

→ Ancrage des dislocations par  
les oxydes nanométriques



Matrice ferritique  
ou martensitique

Ex : Fe-14Cr-2W (% mass.)

**Acier ODS =**  
renforcée par

une dispersion d'oxydes  
nanométriques

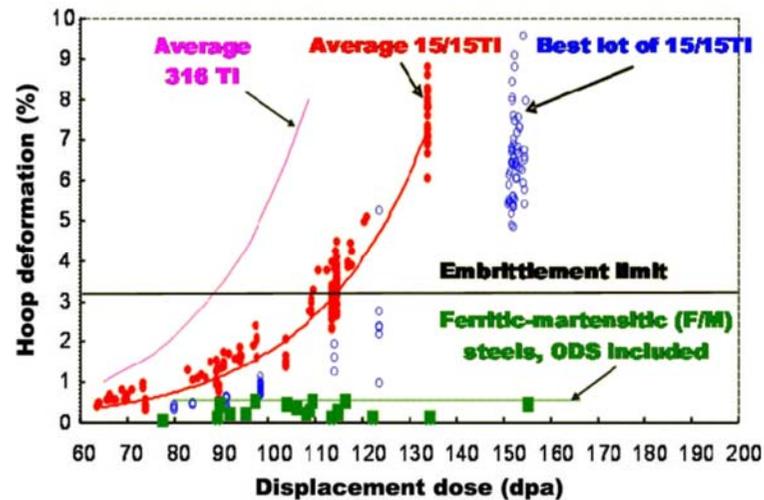
Ex : oxydes d'yttrium, de titane

**Résistance au gonflement  
sous irradiation**

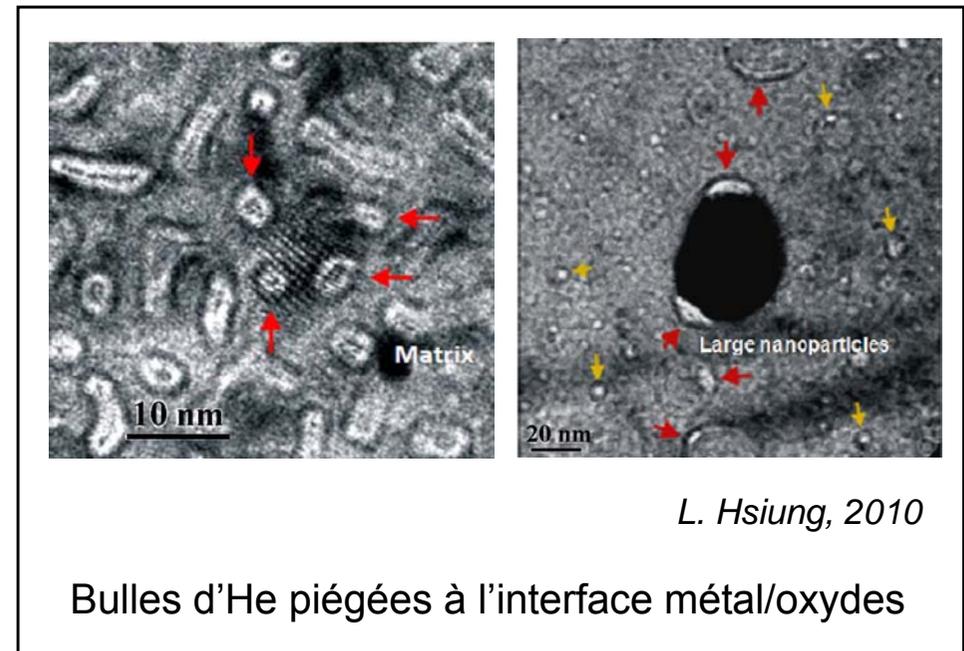
→ Structure cubique centrée

**Résistance au fluage à  
hautes T°**

→ Ancrage des dislocations par  
les oxydes nanométriques



J.L. Seran, 2006, DT-DMN



L. Hsiung, 2010

Bulles d'He piégées à l'interface métal/oxydes

Matrice ferritique  
ou martensitique

Ex : Fe-14Cr-2W (% mass.)

**Acier ODS =**  
renforcée par

une dispersion d'oxydes  
nanométriques

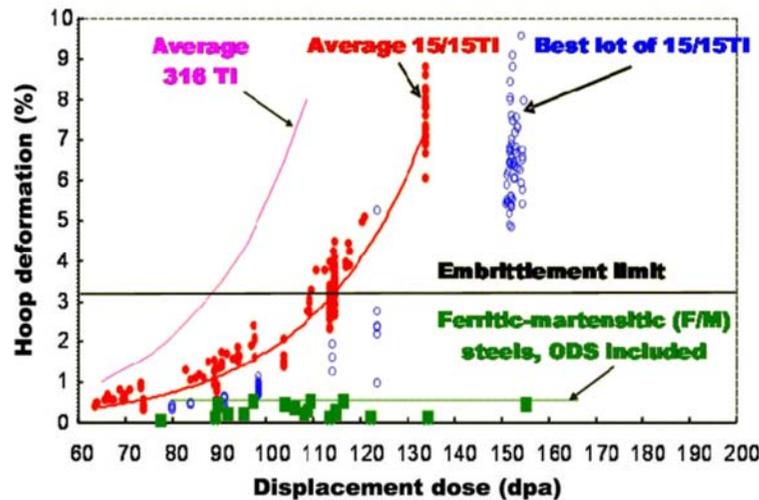
Ex : oxydes d'yttrium, de titane

**Résistance au gonflement  
sous irradiation**

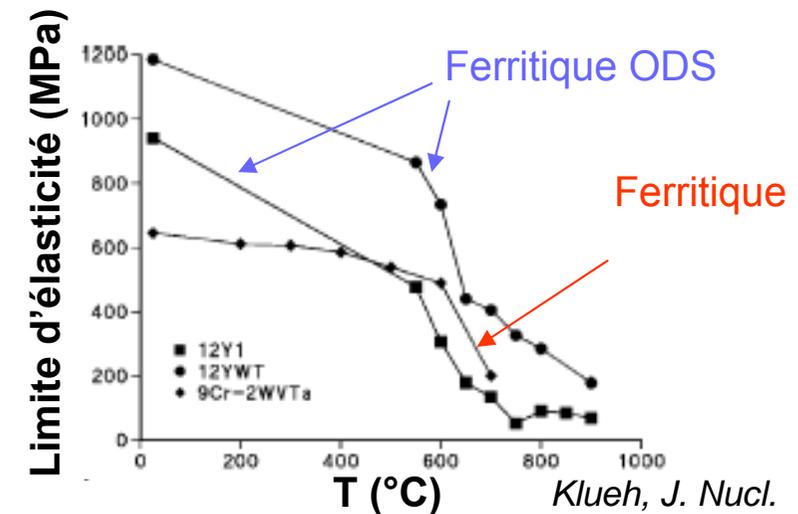
→ Structure cubique centrée

**Résistance au fluage à  
hautes T°**

→ Ancrage des dislocations  
par les oxydes nanométriques



J.L. Seran, 2006, DT-DMN

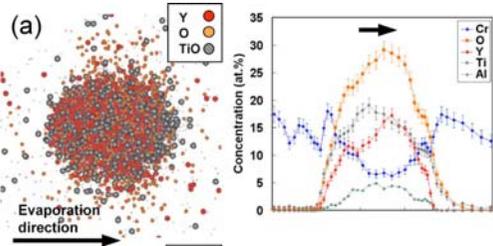


Klueh, J. Nucl.  
Mater., 2005

**Des candidats très prometteurs mais avec des propriétés variables  
d'un matériau à l'autre**

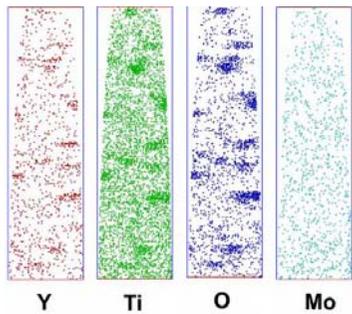
Amas enrichis en Ti, Y et O < 15 nm avec une structure cœur-coquille

Oxydes stoechiométriques de Ti et Y ( $Y_2Ti_2O_7$  ou  $Y_2TiO_5$ ) ~ 15 à 35 nm

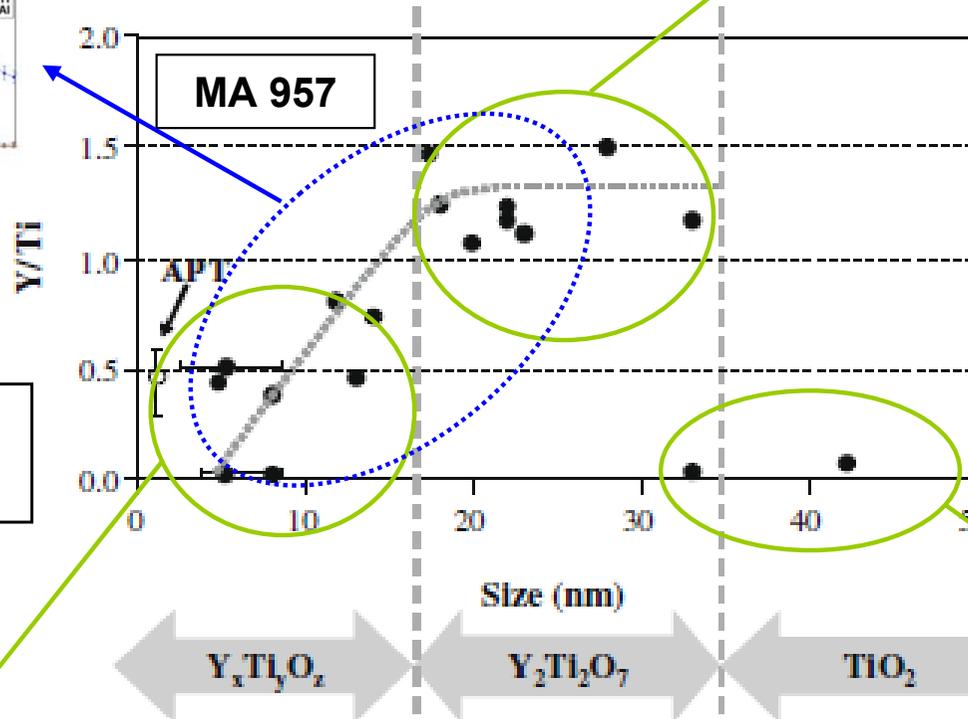


SAT, Marquis, Appl. Phys. Lett., 2009

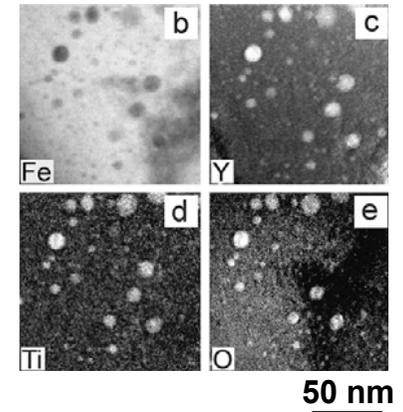
Amas enrichis en Ti, Y et O < 15 nm



SAT, Miller, JNM, 2004 10 nm



SAKASEGAWA H. ; CHAFFRON L. ; LEGENDRE F. ; BOULANGER L. ; COZZIKA T. ; BROCC M. ; DE CARLAN Y. JNM, 384 (2009) 115-118

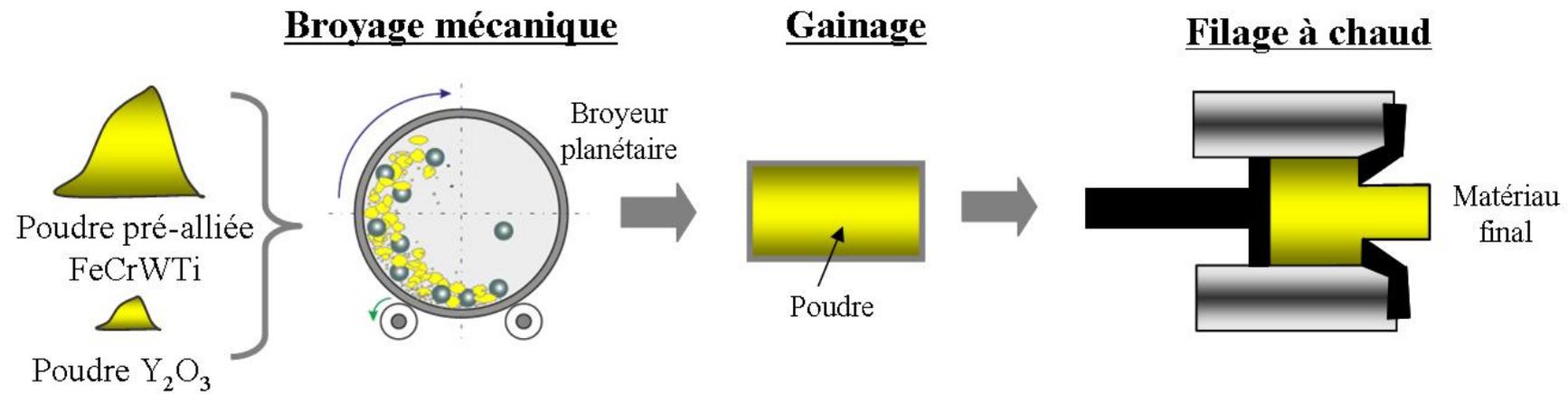


EFTEM, Klimiankou, JNM, 2004

Gros oxydes de Ti > 50 nm

→ La nature des oxydes dépend de leur taille

→ Deux types de nano-oxydes : les amas et les oxydes stoechiométriques



**Broyage**

**Traitements thermo-mécaniques**

Mécanisme de formation proposé

Dissolution d' $Y_2O_3$  dans la matrice

Précipitation d'oxydes nm Ti-Y-O ( $\neq Y_2O_3$  de départ)

*Larson, Scripta Mater., 2001 ; Miller, Mater. Sci. Eng. A, 2003 ; Okuda, J. Mater. Sci. Lett., 1995 ...*

**Un procédé de synthèse complexe qui est mal compris et difficile à optimiser**

## → Aciers ODS = matériaux prometteurs pour le cœur des réacteurs nucléaires

MAIS

- Propriétés mécaniques différentes d'un matériau à l'autre
- Procédé de synthèse mal maîtrisé (pas de contrôle des caractéristiques des nano-oxydes)

## → Cette étude consiste à

Synthétiser des aciers ODS :

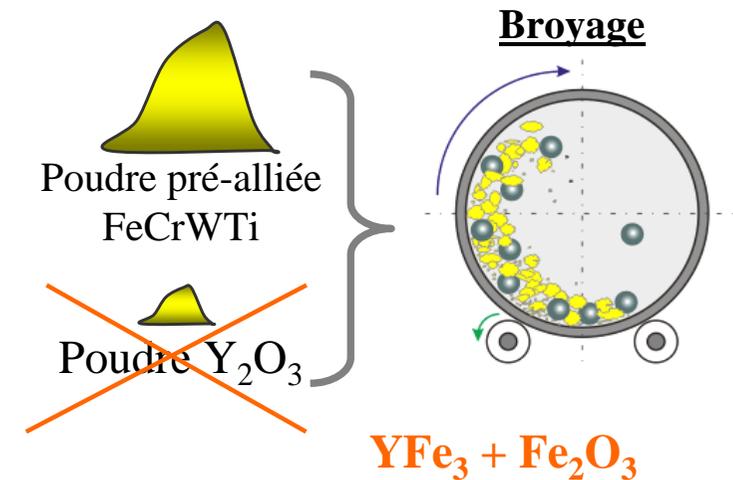
- procédé alternatif (s'inspirant du broyage réactif)
- en faisant varier les conditions de synthèse

Objectifs :

- déterminer si nouvelle voie de synthèse prometteuse
- déterminer l'influence des conditions de synthèse sur les nano-oxydes.

Démarche expérimentale :

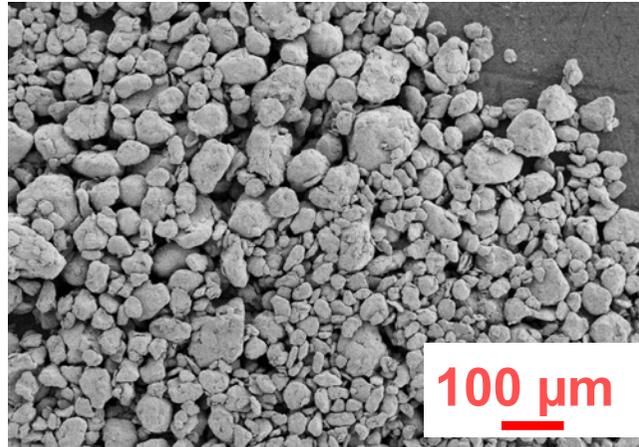
- caractérisation du matériau après chaque étape du procédé → broyage + recuit
- caractérisations multi-échelles et complémentaires



- I. Synthèse et techniques de caractérisation**
- II. Etude du système broyé  $YFe_3 + Fe_2O_3$**
- III. Synthèse d'un acier ODS par un procédé inspiré du broyage réactif et caractérisation multi-échelle.**
- IV. Etude de l'influence des réactifs de broyage sur les nano-oxydes**
- V. Etude de l'influence des conditions de broyage et de recuit sur les nano-oxydes**

Réactifs :  
matrice métallique  
+  $YFe_3$  +  $Fe_2O_3$

**Broyage**



Poudre broyée (MEB)

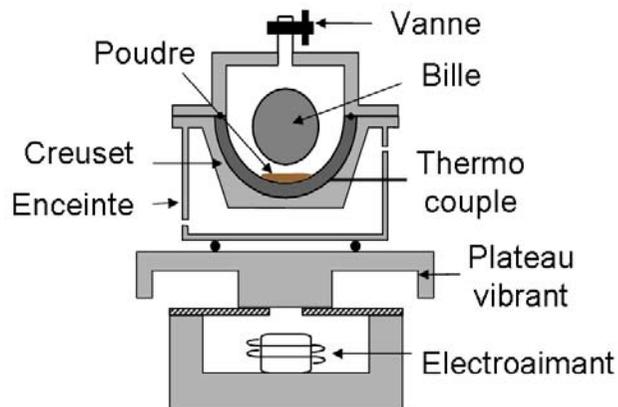
**Recuit**



Poudre recuite

→ Contrôle de la pureté  
(oxydation)

→ Atmosphère : Ar



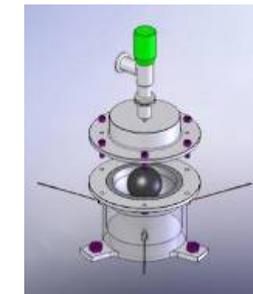
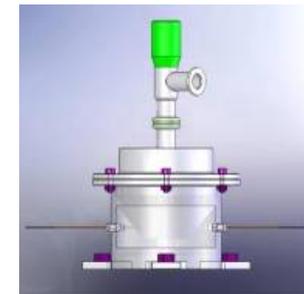
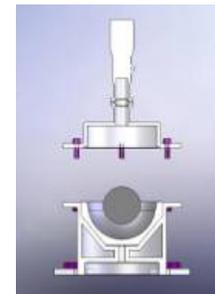
→ Broyeur = pulvérisette 0

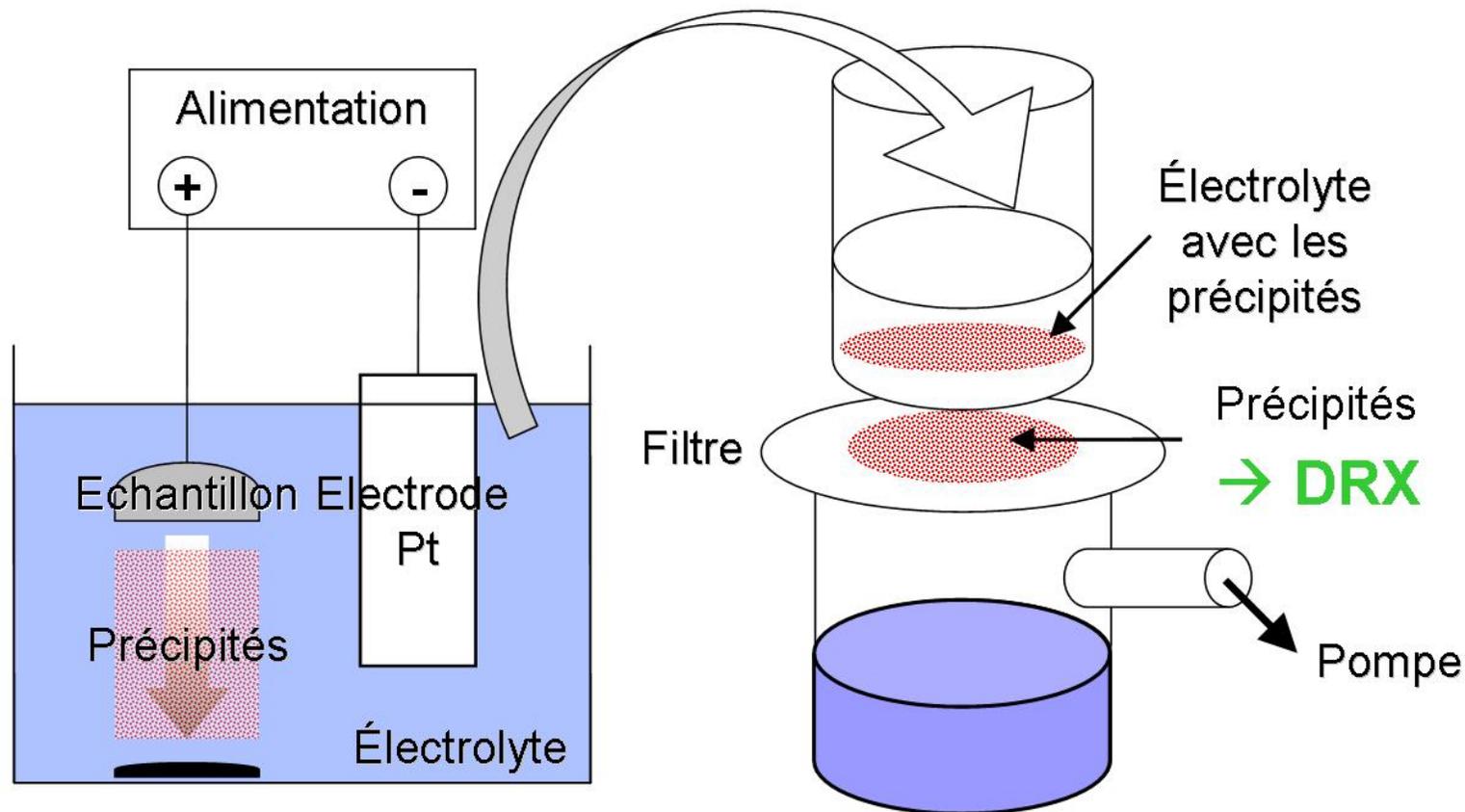
→ Contrôle intensité,  $T^\circ$  et atmosphère de broyage

$$I = \frac{M_b \cdot V_{\max} \cdot f}{M_p}$$

$M_b$  : masse de la bille  
 $M_p$  : masse de poudre  
 $V_{\max}$  : vitesse max du cadre  
 $f$  : fréquence d'impact

Chen, Phys. Rev. B, 1993





Dissolution préférentielle de la matrice métallique et isolation des précipités > 15-20 nm

→ DC : caractérisation des précipités de 10-100 nm peu denses



B. Radiguet,  
P. Pareige

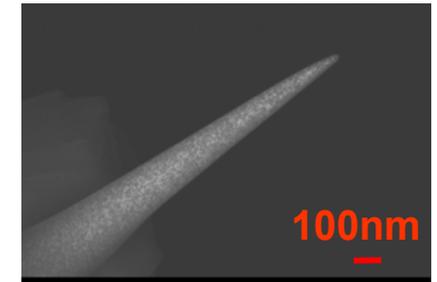
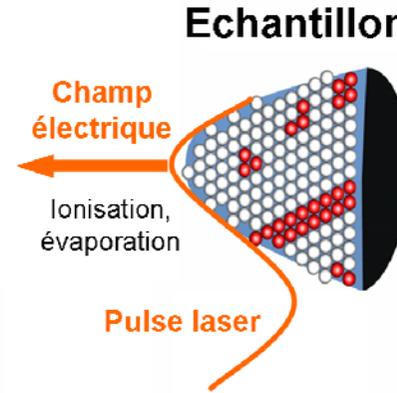
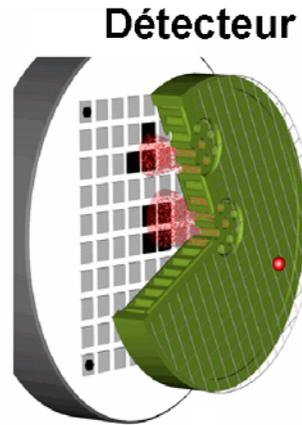


Image MEB d'un échantillon

Mesure du temps de vol et de la position de l'impact

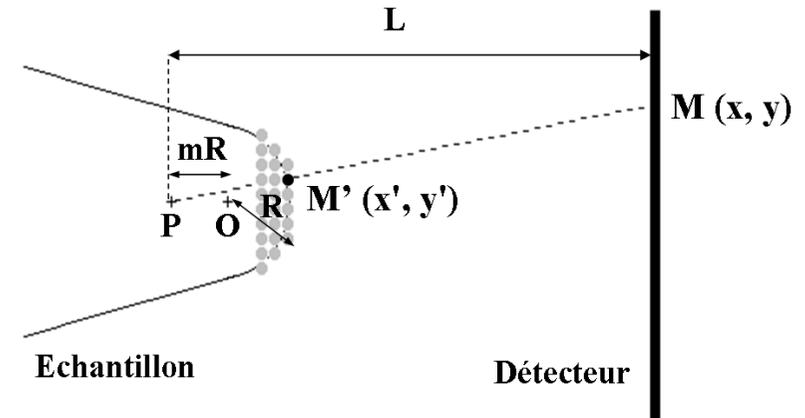
Analyse chimique

Reconstruction 3D

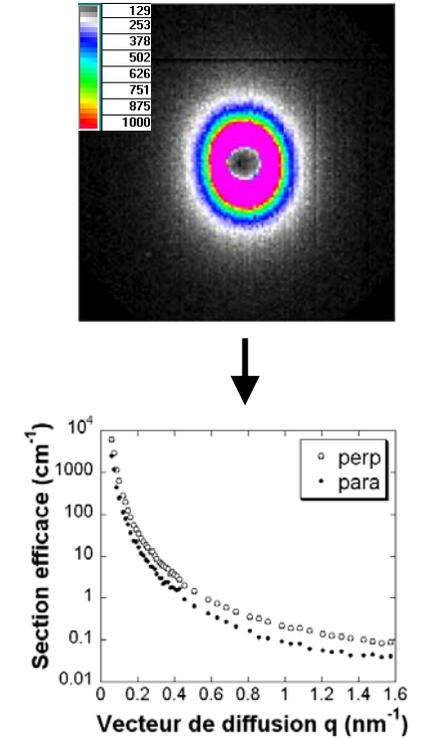
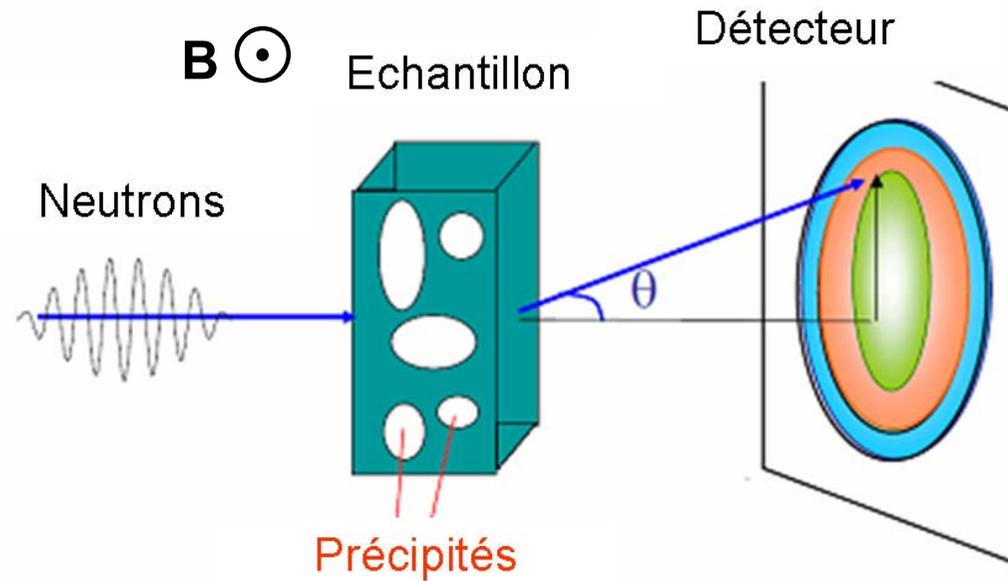
$$neV = \frac{1}{2} m \frac{L^2}{t_v^2} \rightarrow \text{Rapport } m/n$$

Energie potentielle    Energie cinétique

L = distance échantillon détecteur  
 $t_v$  = temps de vol  
 V : potentiel électrique appliqué à l'échantillon



→ SAT : caractérisation locale à l'échelle nanométrique



Ajustement de la section efficace à des modèles

- Rayon moyen, distribution de taille des précipités
- Fraction volumique (si composition chimique ou magnétisme connu)

→ *Ajouter équation section efficace*

→ **DNPA : caractérisation globale à l'échelle nanométrique**

**I. Synthèse et techniques de caractérisation**

**II. Etude du système broyé  $\text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$**

**III. Synthèse d'un acier ODS par un procédé inspiré du broyage réactif et caractérisation multi-échelle**

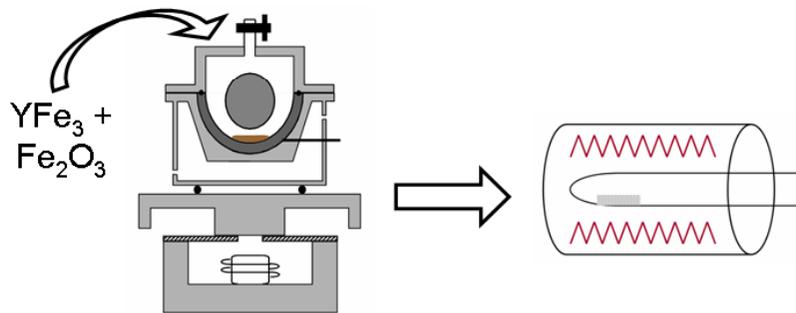
**IV. Etude de l'influence des réactifs de broyage sur les oxydes**

**V. Etude de l'influence des conditions de broyage et de recuit sur les nano-oxydes**

Objectif : Mise en place des techniques de caractérisation

### Synthèse

$\text{Fe-38Y}_2\text{O}_3$  (% at.)



**Broyage**

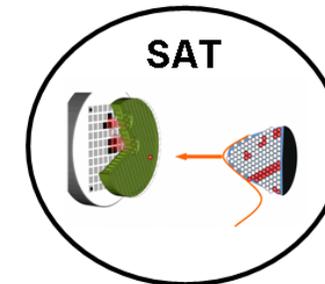
288 h,  $I = 2000 \text{ m.s}^{-2}$ ,  
sous vide

**Recuit**

800°C 1'

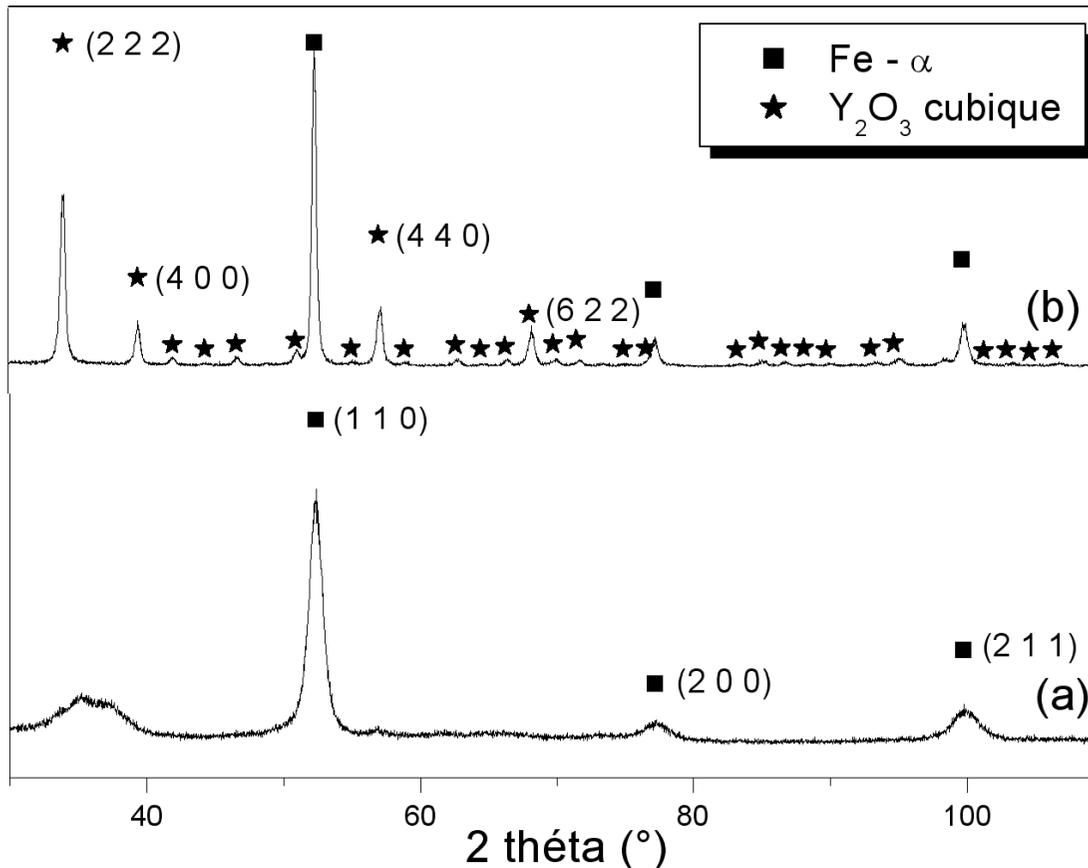
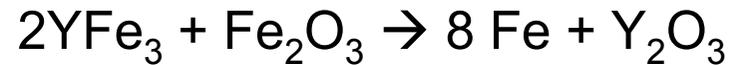
### Caractérisations

DRX



SAT

Réaction chimique visée :  $2\text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 8 \text{Fe} + \text{Y}_2\text{O}_3$

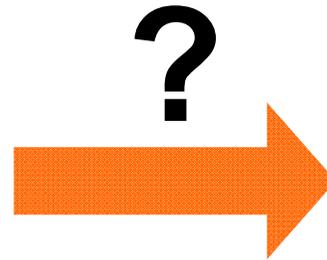
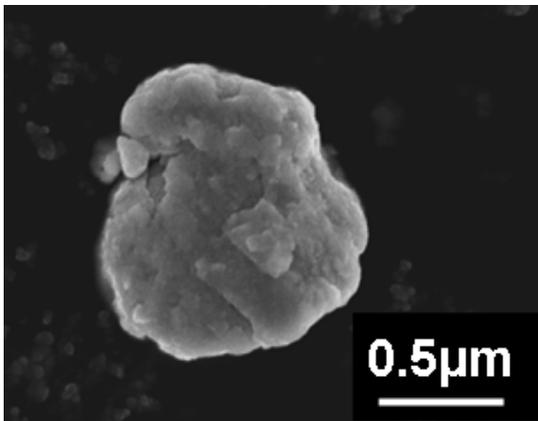


(a) Broyé 280h ; (b) Recuit 800°C 1'

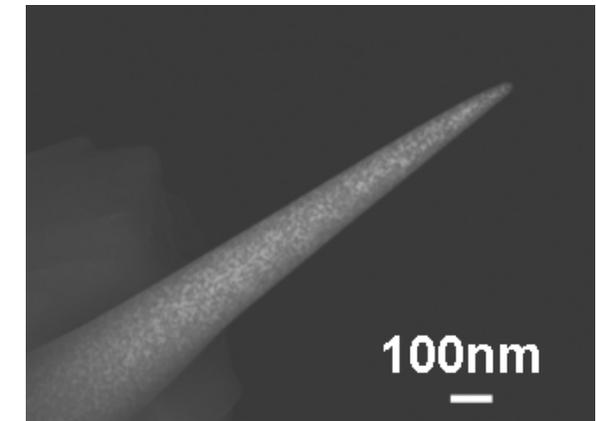
- Après broyage : Fe cubique + ? (amorphe, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoclinique ?)
- Après recuit : Fe cubique + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique

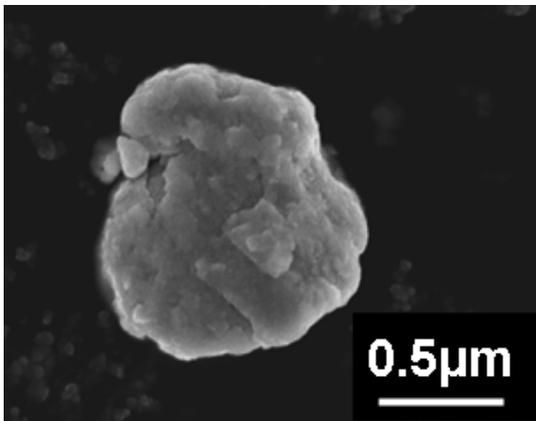
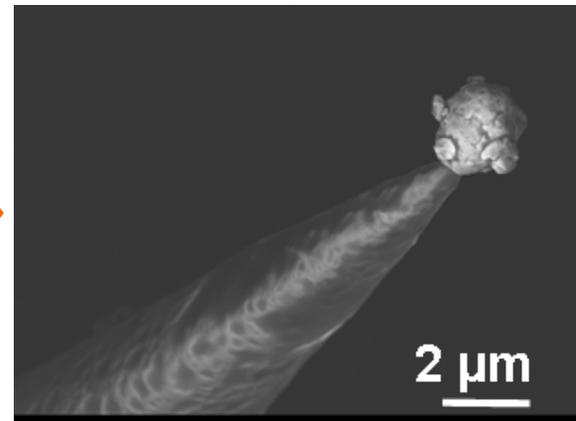
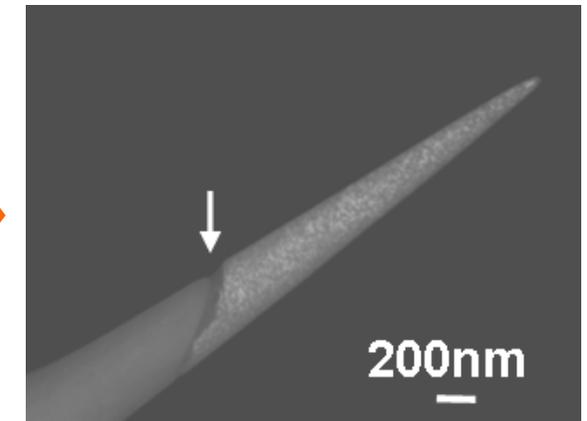
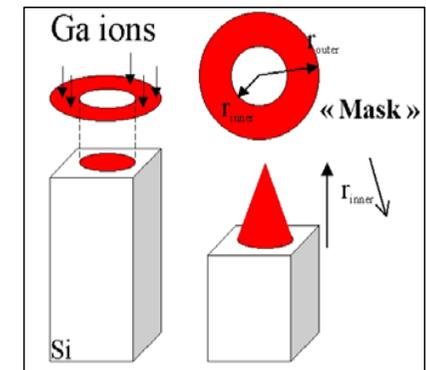
→ Après broyage et recuit : matrice de Fe cubique renforcée par des précipités d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique

Grain de poudre  
après broyage



Pointe analysable  
par SAT

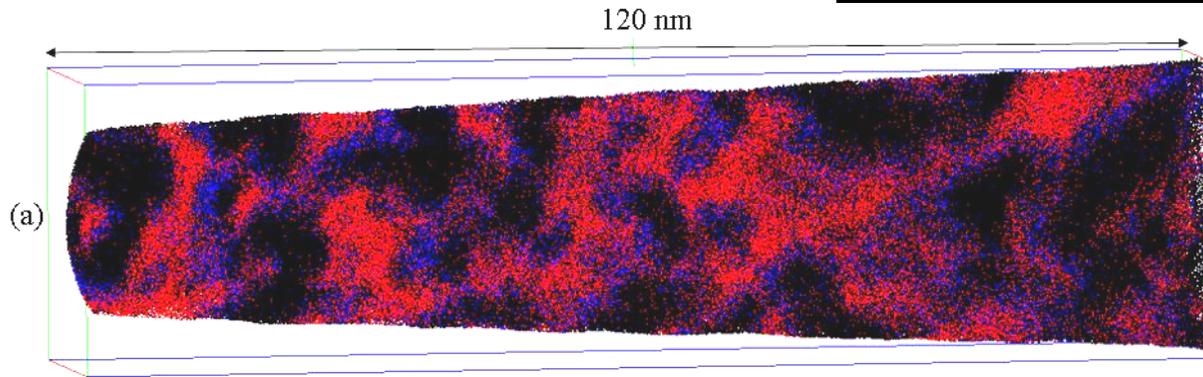


Grain de poudre  
après broyageGrain de poudre **collé sur une pré-pointe**Grain de poudre **usiné***Microscope optique +  
micromanipulateur**Focus Ion Beam (FIB)*

Sonde atomique tomographique

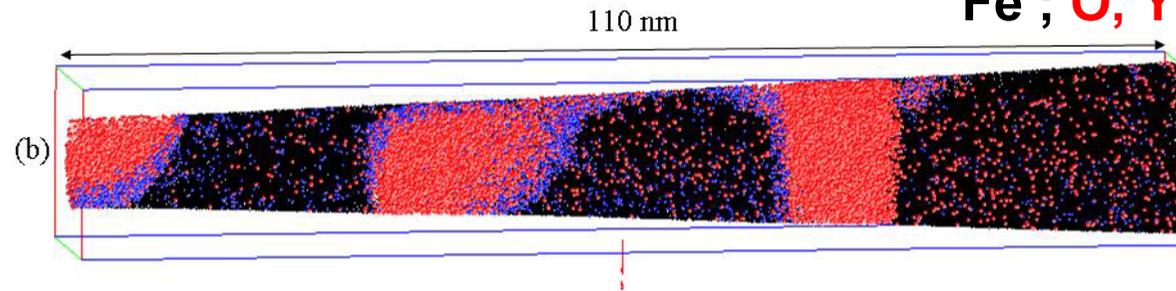
**Broyé (280h)**

SAT grand angle



Fe ; O, Y et YO<sub>x</sub> ; FeO<sub>x</sub>

**Recuit  
(800°C 1')**



- Forme irrégulière et aspect percolé  
 → Définition d'une longueur caractéristique :
  - Broyé ~ 15nm
  - Recuit ~ 30nm

- Système bi-phasé :

	Fe phase (%at)	Y-O phase (%at)
<b>Broyé</b>	Fe + 1.5%Y + 3.5%O	Y/O~1 + ~15%Fe
<b>Recuit</b>	Fe + 0.2%Y + 1.4%O	Y/O~0.73 + 3%Fe



**Phase Fe**

**Phase Y-O**

**Broyé**

- Limite de solubilité dans Fe
- Y = 0.03 %at
- O ≤ 0.06 %at

<<

SAT :  
[Y]=1.5 %at  
[O]=3.5 %at

- Forte affinité O-lacune dans Fe
- paires O-L + germination avec Y
- Phy. Rev. Lett (2007), Fu*

→ Fe cubique sursaturé en Y et O

- DRX : phase Y-O amorphe ou Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoclinique

- SAT : composition ~YO

→ Phase amorphe probable

**Recuit**

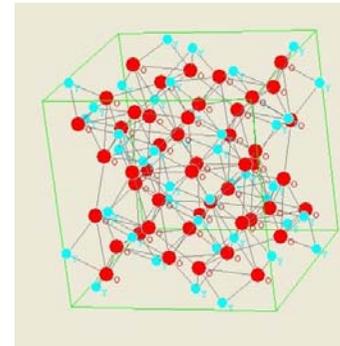
Limite de solubilité dans Fe

<

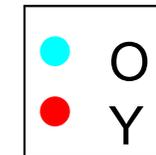
SAT :  
[Y]=0.2 %at  
[O]=1.4 %at

→ Fe cubique avec un léger excès en Y et O

DRX : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique ≠ SAT : Y<sub>2</sub>O<sub>2.7</sub>



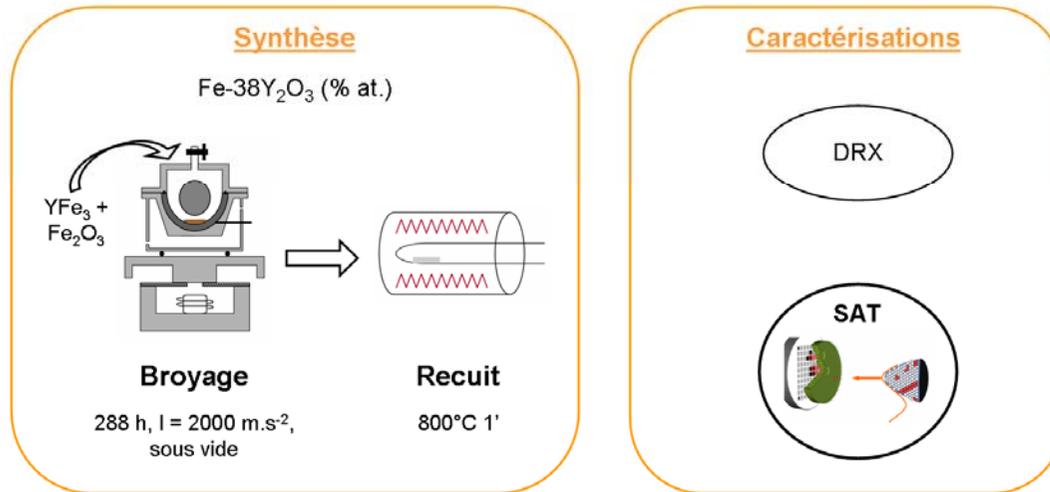
Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique : lacunes d'O structurales



→ Stable, sous-stoechiométrique en O, structure cristalline cubique

→ Le broyage créé un état métastable puis le recuit fait tendre le système vers l'équilibre

Objectif : Mise en place des techniques de caractérisation



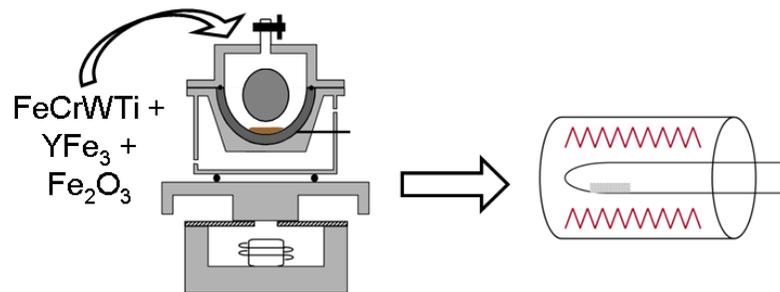
- Mise en place d'une méthode de préparation des échantillons pour la SAT adaptée aux poudres
- Broyage et recuit du système  $YFe_3 + Fe_2O_3$  : formation d'un système biphasé ( $Fe + Y_2O_3$ ) et nanostructuré
- Le broyage crée un état métastable puis le recuit fait tendre le système vers l'équilibre.

- I. **Synthèse et techniques de caractérisation**
- II. **Etude du système broyé  $\text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$**
- III. **Synthèse d'un acier ODS par un procédé inspiré du broyage réactif et caractérisation multi-échelle**
- IV. **Etude de l'influence des réactifs de broyage sur les oxydes**
- V. **Etude de l'influence des conditions de broyage et de recuit sur les nano-oxydes**

**Objectif : Synthétiser un acier ODS en s'inspirant du broyage réactif**

### Synthèse

Fe-14Cr-2W-1Ti-0.8Y-0.2O  
(% mass.)



**Broyage**

144h,  $l = 2000 \text{ m.s}^{-2}$ ,  
sous vide

**Recuit**

400°C 1' et 5',  
800°C 1 et 5'

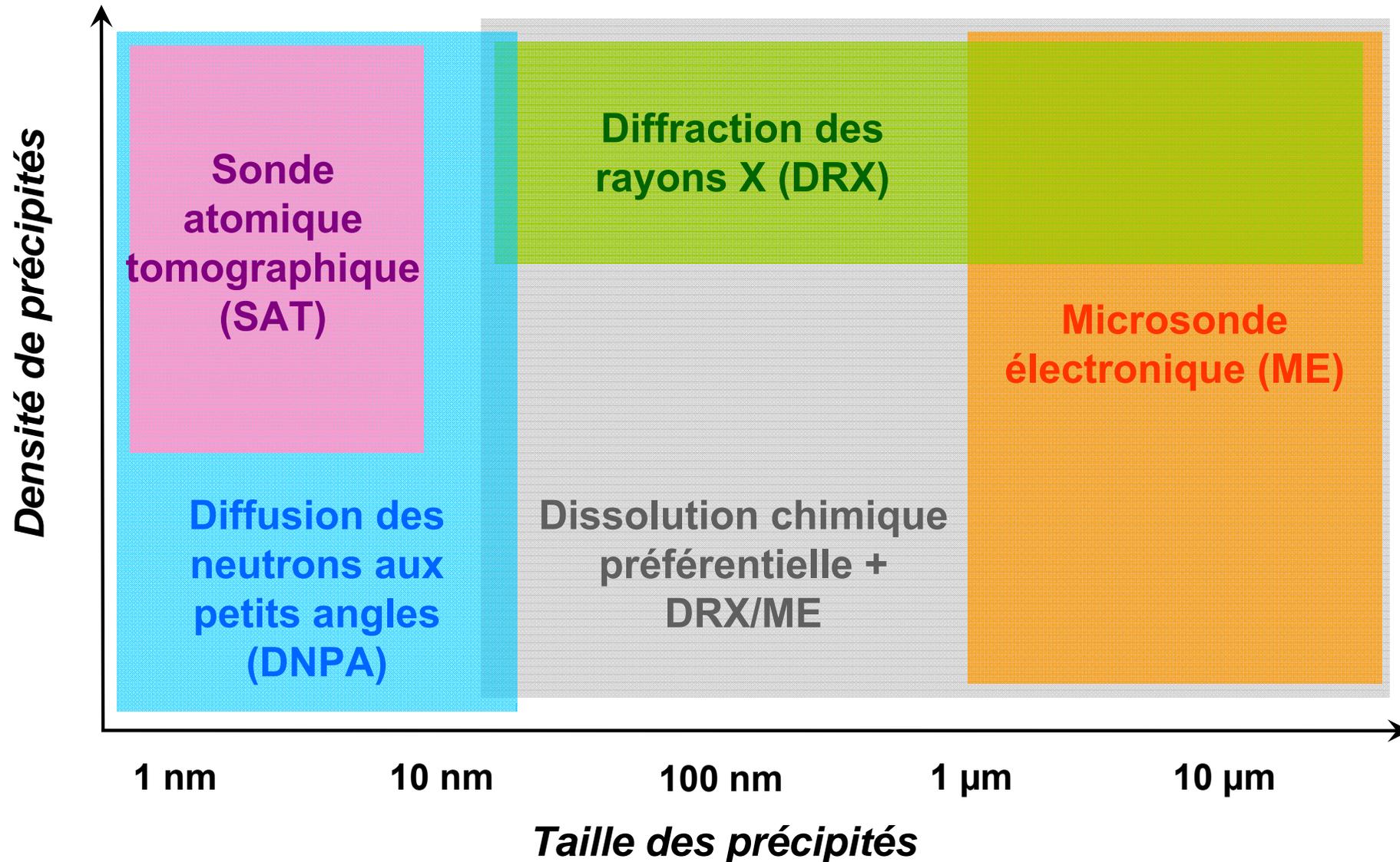
### Caractérisations

Microsonde, DRX

SAT

Dissolution  
chimique

DNPA

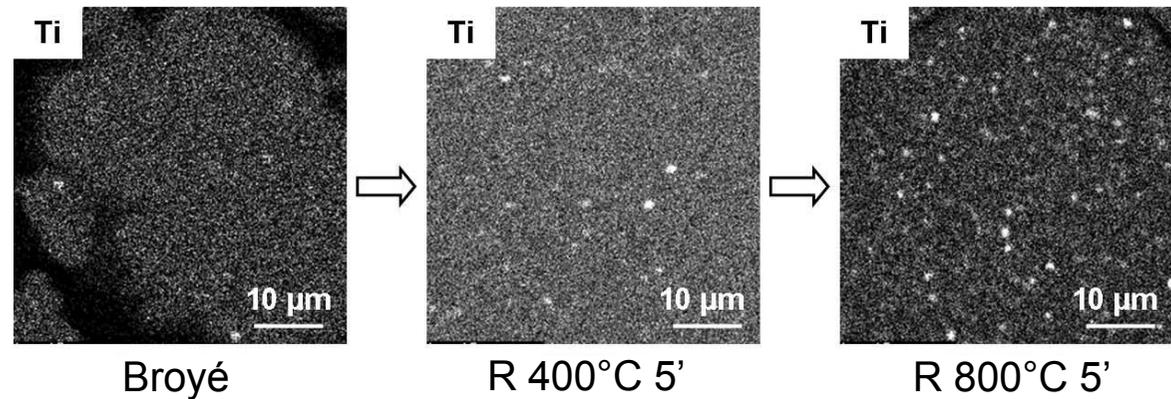


→ Ensemble de techniques de caractérisation adaptées aux poudres et capables de détecter tous les types d'oxydes

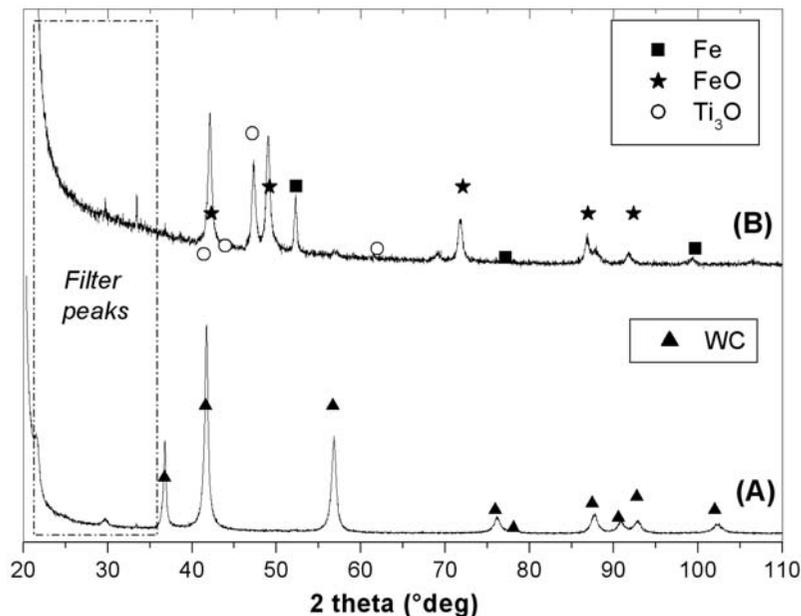
## Microsonde

→ Broyé : qq précipités de ~1  $\mu\text{m}$  de Ti

→ Avec le recuit : nombre de précipités  $\uparrow$



## Dissolution chimique préférentielle + DRX



(A) Broyé et (B) R 800°C 5'

→ Broyé : WC = contamination

→ Recuit : oxydes de Ti et Fe

→ Pas de  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ou  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$

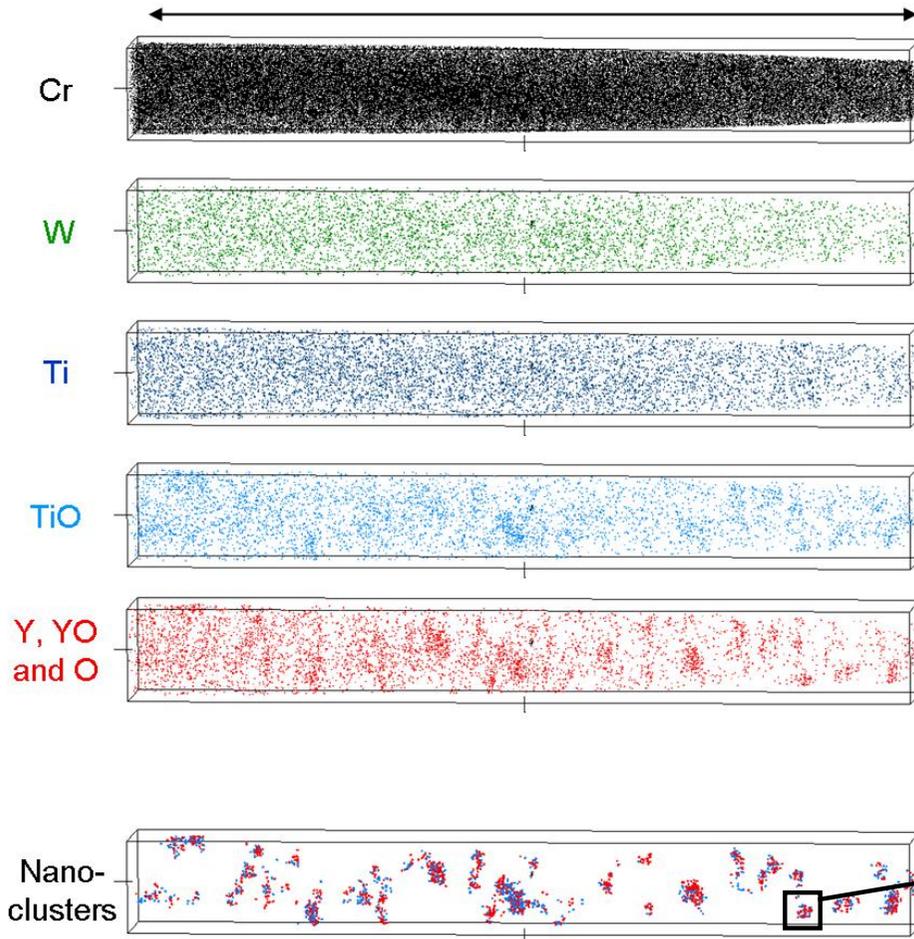
→ Formation de gros oxydes de Ti (même dans des conditions de synthèse contrôlées)

→ Pas d'oxydes stoechiométriques de Ti et Y



## ODS broyé

130 nm



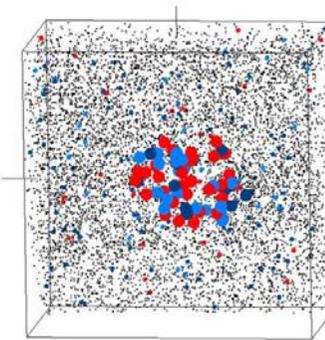
→ Amas enrichis en Ti, Y et O

→ Répartition homogène des amas

→ Comparables à ceux observés dans ODS à l'état final

12 YWT : *Miller, Intermetallics, 2005, Miller, Mat. Sci. Eng. A, 2003*

MA 957 : *Miller, JNM, 2004*



10 nm

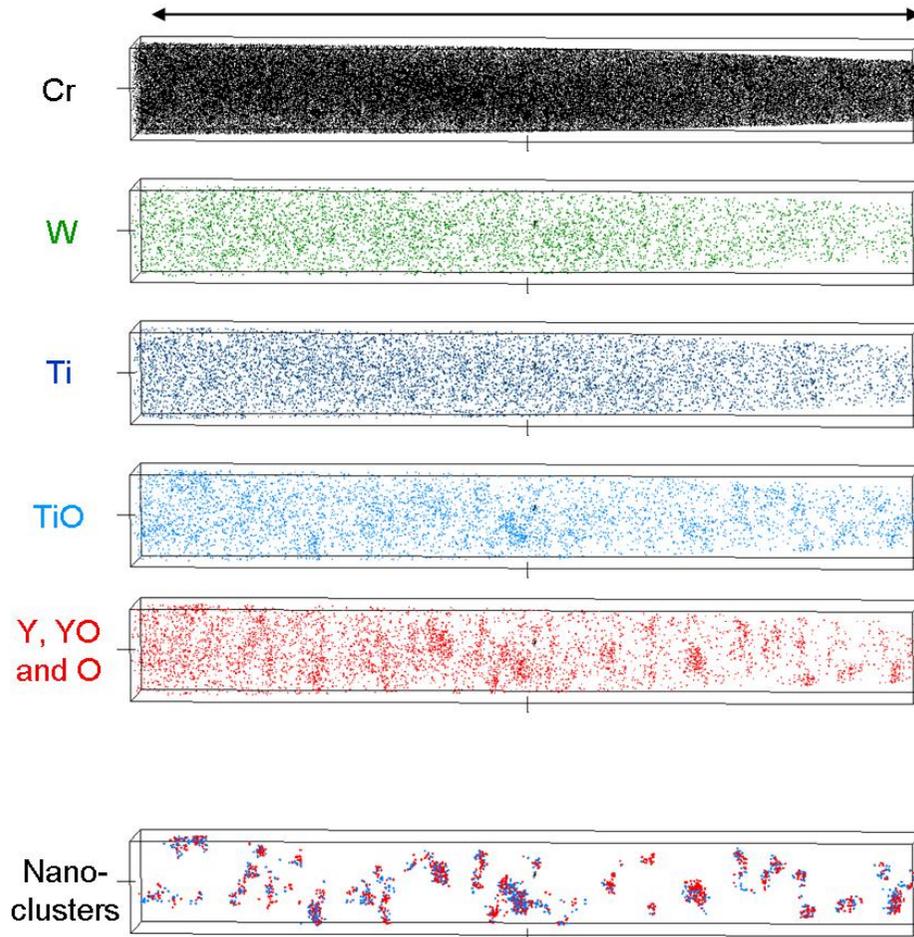
→ Densité =  $1.3 \pm 0.3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$

→  $R = 0.84 \pm 0.2 \text{ nm}$  et  $\sigma = 0.3 \text{ nm}$

→ La germination des amas commence pendant le broyage

## ODS broyé

130 nm

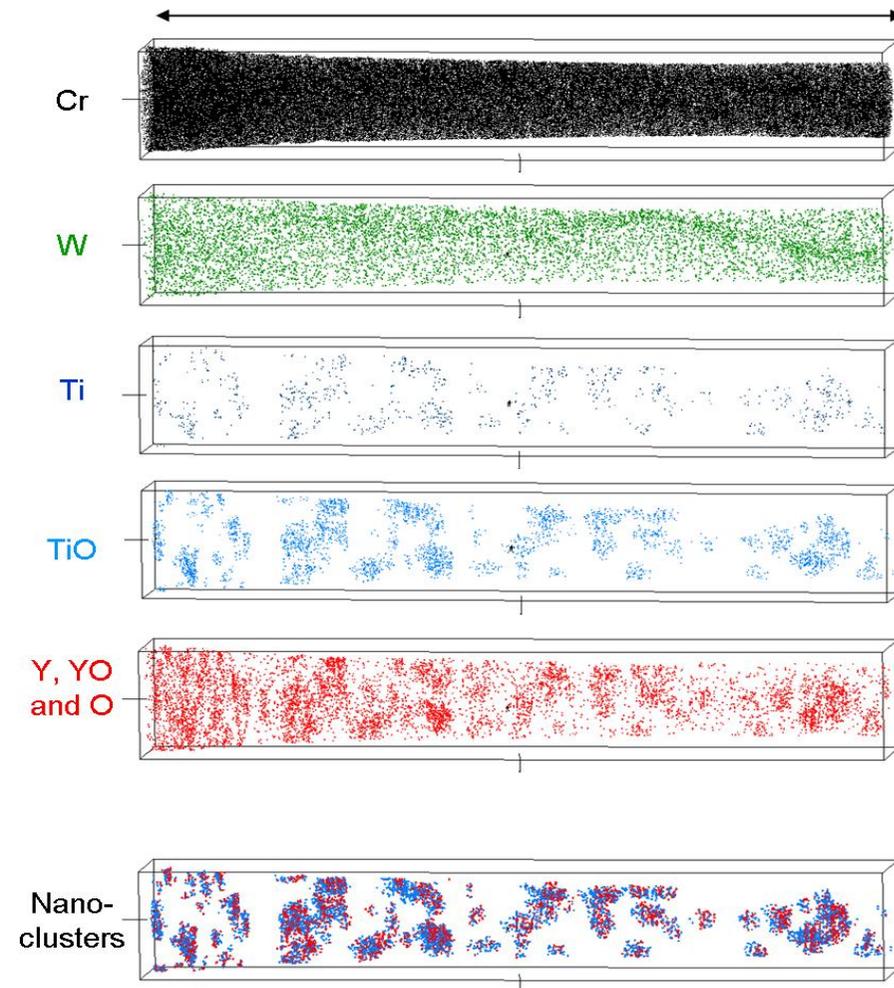


→ Densité =  $1.3 \pm 0.3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$

→  $R = 0.84 \pm 0.2 \text{ nm}$  et  $\sigma = 0.3 \text{ nm}$

## ODS recuit 800°C 5'

130 nm



→ Densité =  $3.4 \pm 0.1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$

→  $R = 1.4 \pm 0.2 \text{ nm}$  et  $\sigma = 0.7 \text{ nm}$

→ Le recuit amplifie la germination des amas et initie une légère croissance

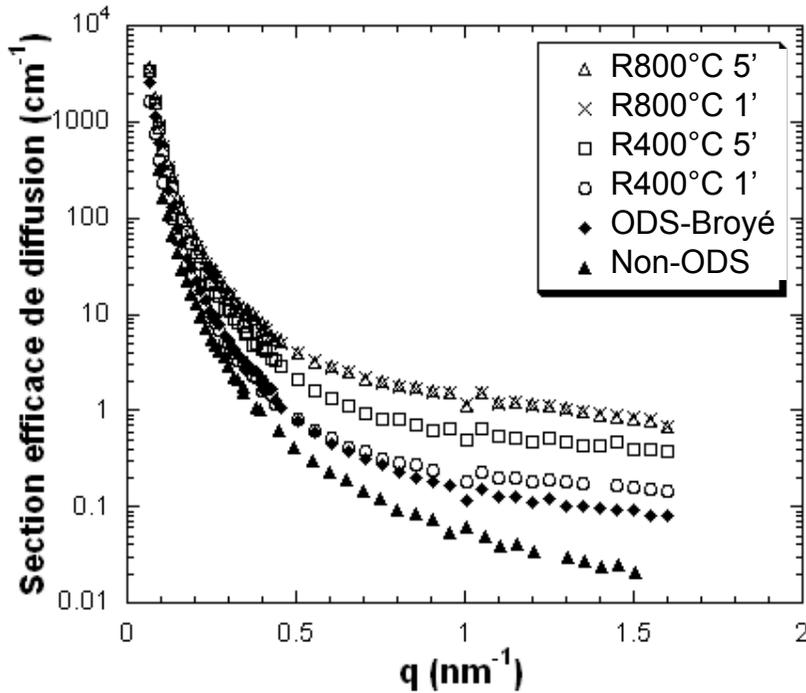
at.%	Moyenne		Matrice		Amas	
	ODS broyé	ODS recuit 800°C 5'	ODS broyé	ODS recuit 800°C 5'	ODS broyé	ODS recuit 800°C 5'
<b>Fe</b>	82.65 ± 0.09	82.49 ± 0.07	82.81 ± 0.09	83.58 ± 0.07	<b>69.79 ± 2.3</b>	<b>63.32 ± 1.1</b>
<b>Cr</b>	14.30 ± 0.08	14.88 ± 0.07	14.29 ± 0.08	14.76 ± 0.07	14.86 ± 1.8	16.85 ± 0.81
<b>W</b>	0.44 ± 0.02	0.62 ± 0.02	0.44 ± 0.02	0.62 ± 0.02	0.19 ± 0.2	0.63 ± 0.18
<b>Ti</b>	<b>1.28</b> ± 0.03	<b>0.65</b> ± 0.02	<b>1.24</b> ± 0.03	<b>0.33</b> ± 0.01	<b>4.00</b> ± 1.0	<b>5.2</b> ± 0.48
<b>Y</b>	<b>0.54</b> ± 0.02	<b>0.47</b> ± 0.01	<b>0.48</b> ± 0.02	<b>0.21</b> ± 0.01	<b>5.37</b> ± 1.1	<b>6.24</b> ± 0.53
<b>O</b>	<b>0.68</b> ± 0.02	<b>0.81</b> ± 0.02	<b>0.61</b> ± 0.02	<b>0.42</b> ± 0.01	<b>5.81</b> ± 1.2	<b>7.64</b> ± 0.58
<b>C</b>	0.12 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0 ± 0	0.12 ± 0.08
<b>Ti+Y+O</b>	<b>2.49</b>	<b>1.93</b>	<b>2.33</b>	<b>0.96</b>	<b>15.17</b>	<b>19.08</b>

Nature des  
amas

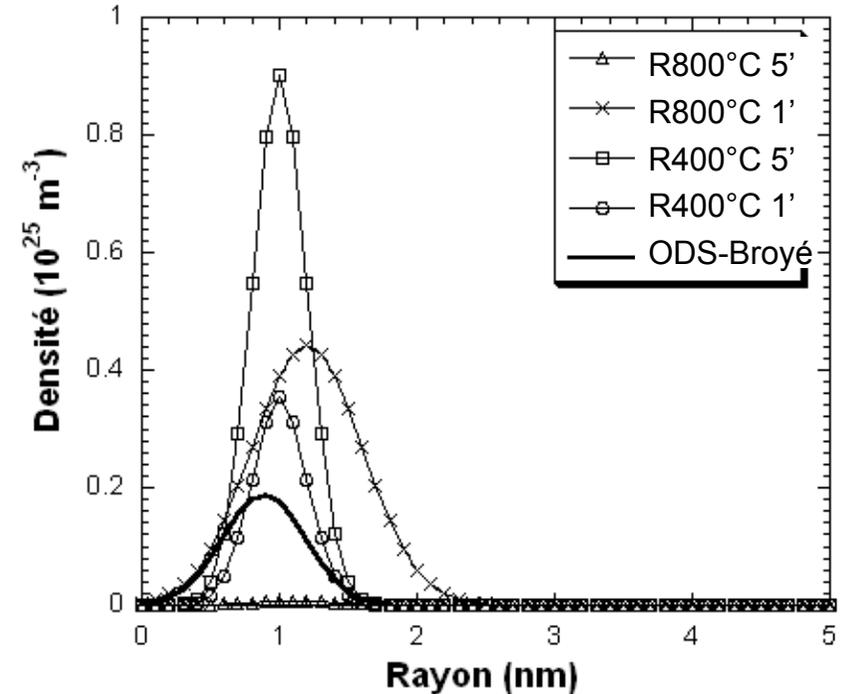
→ Enrichis en Ti, Y, O et Cr  
→ Très concentré en Fe

Evolution avec  
le recuit

→ Appauvrissement de la matrice en Ti, Y et O  
→ Léger enrichissement en Ti, Y et O + augmentation  
du nombre d'amas



Hypothèse  
 →  
 Objets non magnétiques



- ODS broyé ≠ alliage FeCrW broyé : **objets nm dans l'ODS broyé**
- Avec le recuit, la taille est ~constante et la fraction volumique augmente

**ODS broyé**

**APT**

- Densité =  $1.4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$
- Densité =  $1.3 \pm 0.3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$
- $R = 0.9 \pm 0,1 \text{ nm}$  et  $\sigma = 0.3 \text{ nm}$
- $R = 0.84 \pm 0.2 \text{ nm}$  et  $\sigma = 0.3 \text{ nm}$

**ODS R800°C 5'**

- Densité =  $5.7 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$
- Densité =  $3.4 \pm 0.1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$
- $R = 1.15 \pm 0,1 \text{ nm}$  et  $\sigma = 0.5 \text{ nm}$
- $R = 1.4 \pm 0.2 \text{ nm}$  et  $\sigma = 0.7 \text{ nm}$

→ La cinétique de germination des amas pendant le recuit est très rapide  
 → Bon accord entre SAT et DNPA sur le rayon et la densité des amas

**DNPA** : hyp = amas non magnétiques

≠

**SAT** :  $[\text{Fe}]_{\text{amas}} \sim 70 \% \text{ at.}$

### DNPA : hypothèse sur la nature des amas

Avec la composition chimique mesurée par SAT :

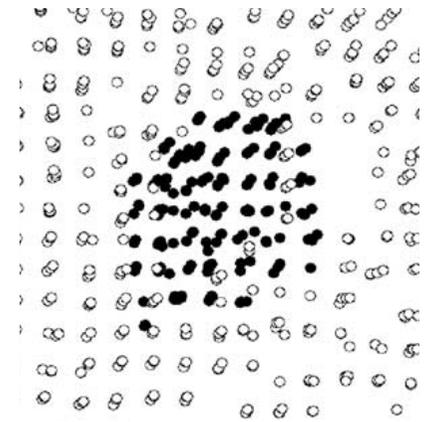
$F_v(\text{ODS broyé}) = 28 \%$

$F_v(\text{ODS recuit}) > 100 \% !!!$

### SAT : artefacts de reconstruction

$$E_{\text{matrice}} > E_{\text{amas}}$$

- Atome de la matrice
- Atome de l'amas



*Blavette, Ultramicroscopy, 2001*

→  $[\text{Fe}]_{\text{amas}}$  surestimée

### Fraction volumique théorique maximum

Si tous les atomes de Ti, Y et O précipitent :  $F_v \sim 3 \%$

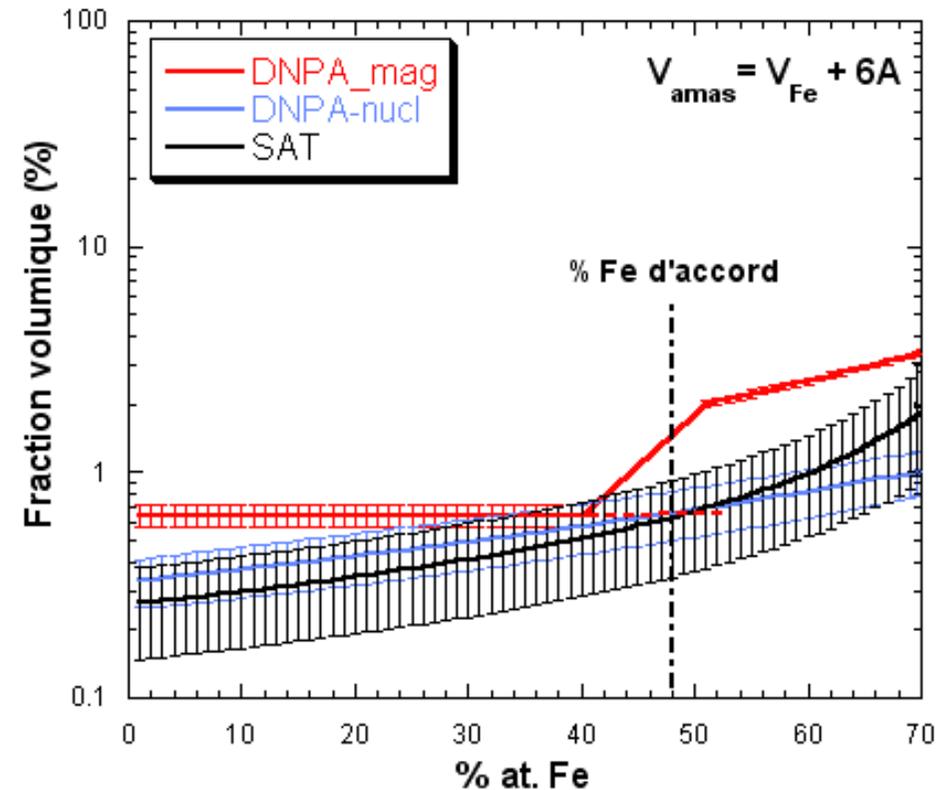
ODS R 800°C 5' :  $F_v = 4.3 \% \text{ (DNPA)}$

→ **Contradiction entre SAT et DNPA sur la composition chimique des amas**  
 → **Les amas contiennent du fer. Quelle quantité ?**

→ 3 méthodes de calcul de la fraction volumique des amas

→ Ajouter équation de section efficace

Technique	Résultats expérimentaux utilisés	Variable
SAT	$[Ti+Y+O]_{matrice}$ $[Ti]_{amas}/[Y]_{amas}$ et $[Y]_{amas}/[O]_{amas}$	$[Fe]_{amas}$ et $V_{at, amas}$
DNPA	Section efficace magnétique	
SAT + DNPA	$[Ti]_{amas}/[Y]_{amas}$ et $[Y]_{amas}/[O]_{amas}$ section efficace nucléaire	



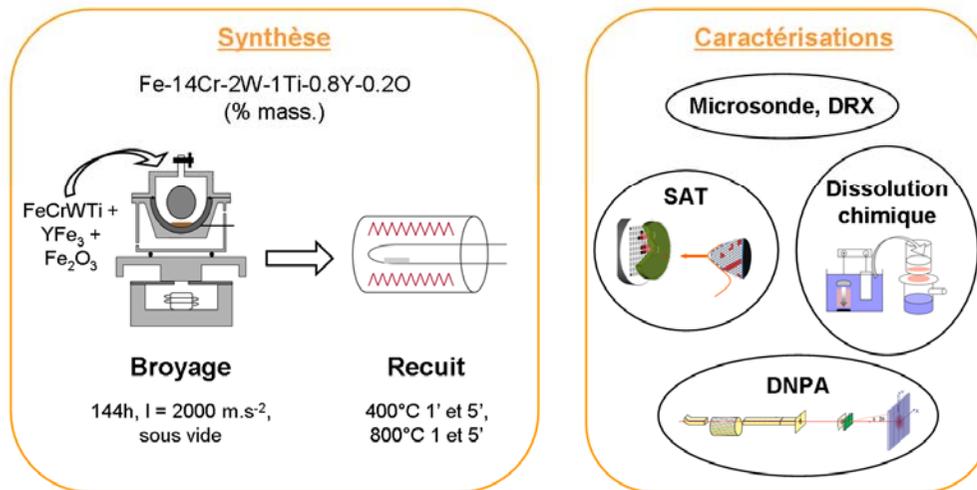
→ Composition des amas :

ODS broyé = 40 à 55 % at. de Fe et ODS R800°C 5' = 20 à 35 % at.

→ Hypothèse de non-magnétisme des amas : valable

→ Artefacts de reconstruction par SAT

Objectif : Synthétiser un acier ODS en s'inspirant du broyage réactif



- Le procédé de synthèse inspiré du broyage réactif est efficace pour synthétiser un acier ODS
- Nouveau mécanisme de formation : la germination des amas commence pendant le broyage puis le recuit l'amplifie (+ enrichissement en solutés, début de croissance)
- Cinétique d'évolution très rapide au cours du recuit (même à T° de 400 ou 800°C)
- Combinaison de SAT et DNPA pour décrire la composition chimique des amas :
  - Enrichis en Ti, Y, O et Cr
  - ~50 % at. de Fe après broyage et 30 % at. après recuit

- I. Synthèse et techniques de caractérisation**
- II. Etude du système broyé  $YFe_3 + Fe_2O_3$**
- III. Synthèse d'un acier ODS par un procédé inspiré du broyage réactif et caractérisation multi-échelle**
- IV. Etude de l'influence des réactifs de broyage sur les oxydes**
- V. Etude de l'influence des conditions de broyage et de recuit sur les nano-oxydes**

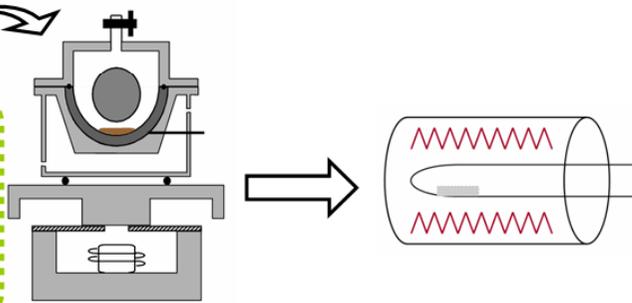
Objectif : Déterminer l'influence de la nature des réactifs de broyage sur les caractéristiques des oxydes

### Synthèse

Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O  
(% mass.)

Paramètre variable

$Y_2O_3$ ,  $YFe_3$   
+  $Fe_2O_3$ ,  
 $Fe_2Ti$  ...



**Broyage**

144 h,  $l = 2000 \text{ m.s}^{-2}$ ,  
sous vide

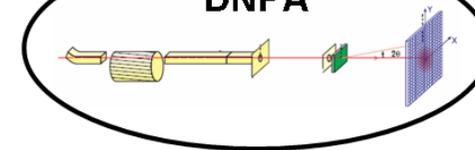
**Recuit**

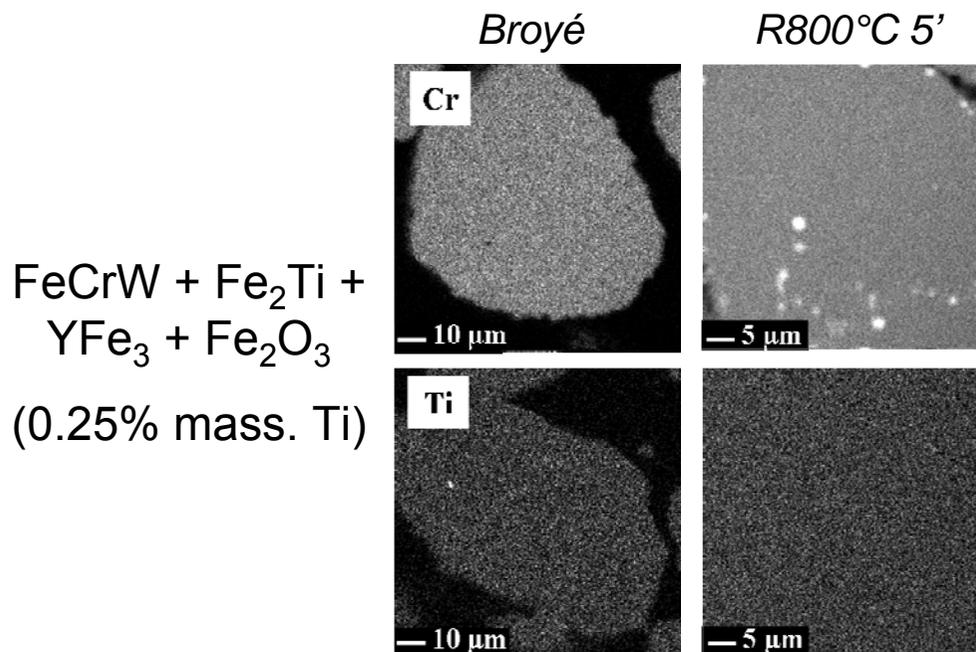
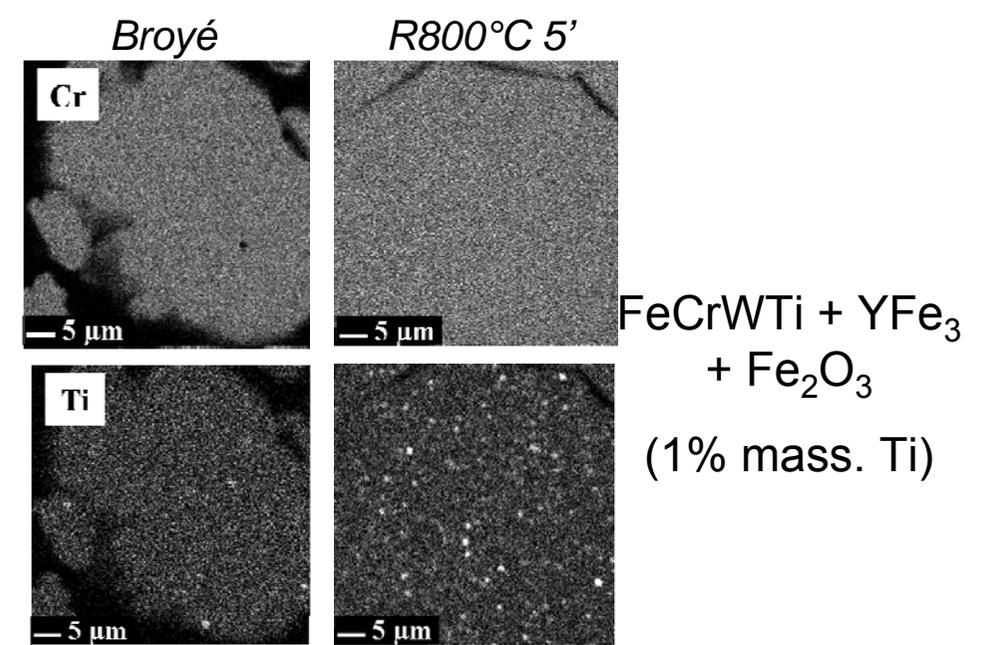
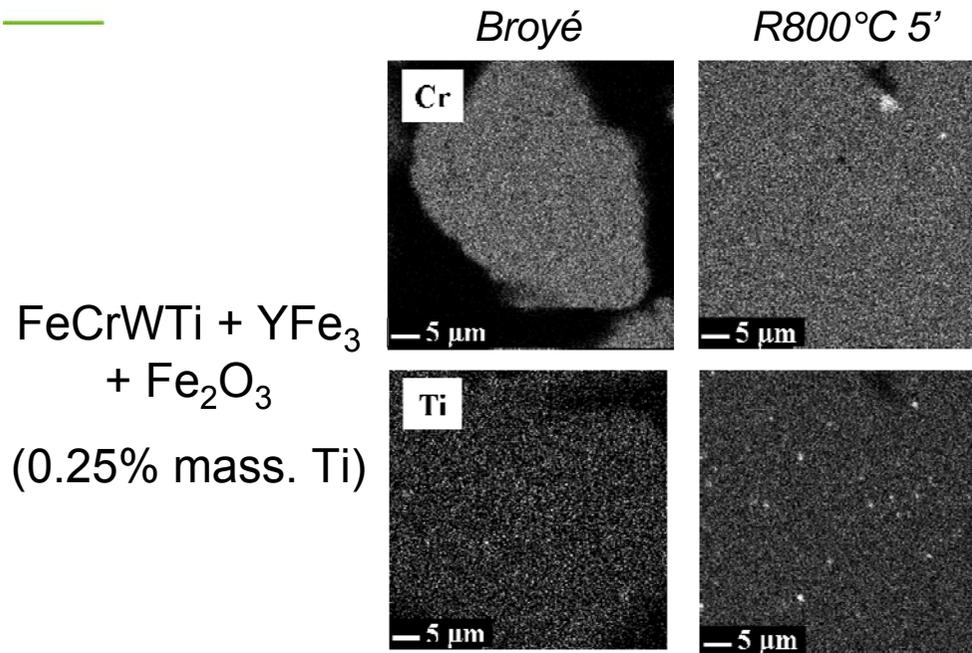
800°C 5'

### Caractérisations

Microsonde

DNPA



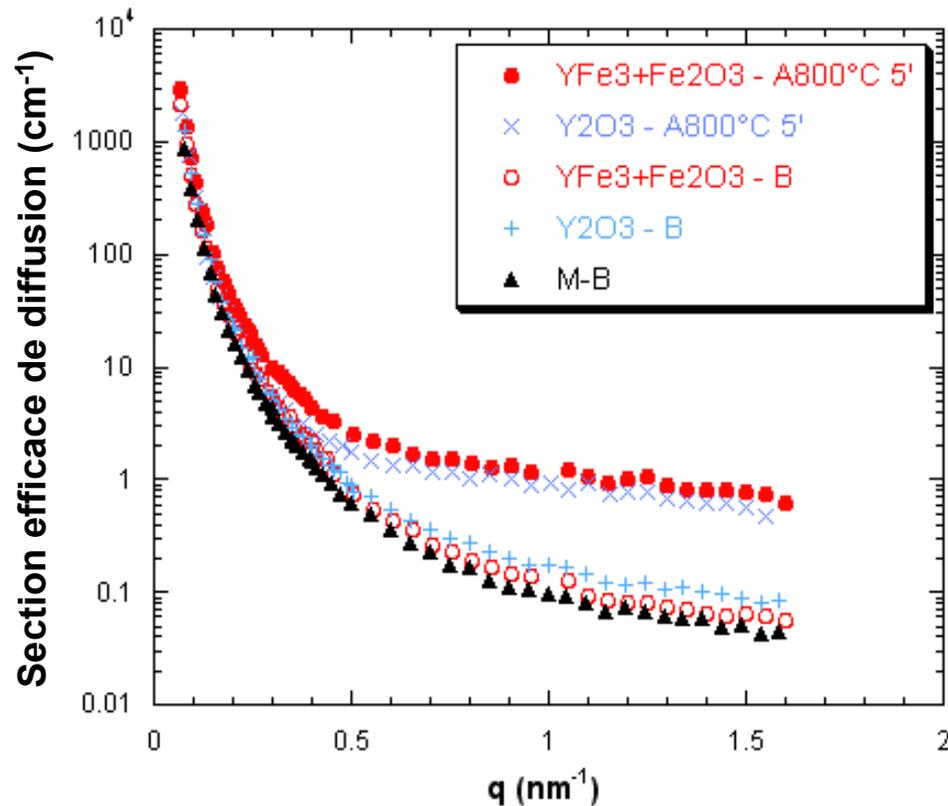


- Densité d'oxydes de Ti dépend :

→ [Ti] nominale

→ réactifs de broyage (Fe<sub>2</sub>Ti ou FeCrWTi)

- Corrélation entre précipitation des oxydes de Cr et des oxydes de Ti



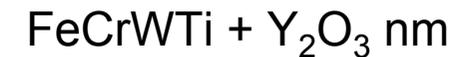
→ **Composition nominale et conditions de synthèse identiques**

Fe-14Cr-2W-0,25Ti-0,2Y-0,05O (% mass.)

Broyage : 144h,  $I = 2000 \text{ m.s}^{-2}$ ,

Recuit : 800°C 5'

→ **Réactifs de broyage de différentes formes**

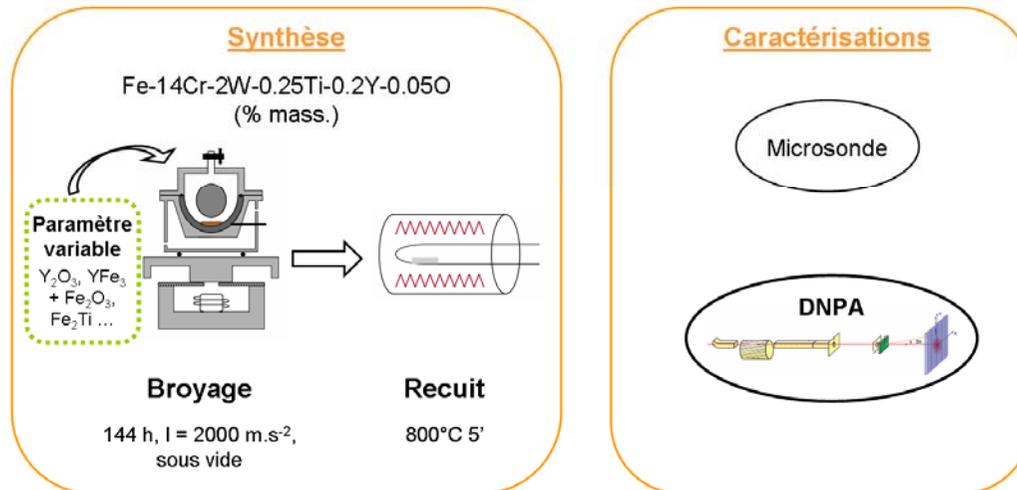


→ **Pas d'influence de la forme des réactifs sur les caractéristiques des nano-oxydes**

→ **Le nouveau mécanisme de formation observé n'est pas dû aux réactifs  $\text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$**

→ **Choix :  $\text{FeCrW} + \text{Fe}_2\text{Ti} + \text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$**

Objectif : Déterminer l'influence de la nature des réactifs de broyage sur les caractéristiques des oxydes



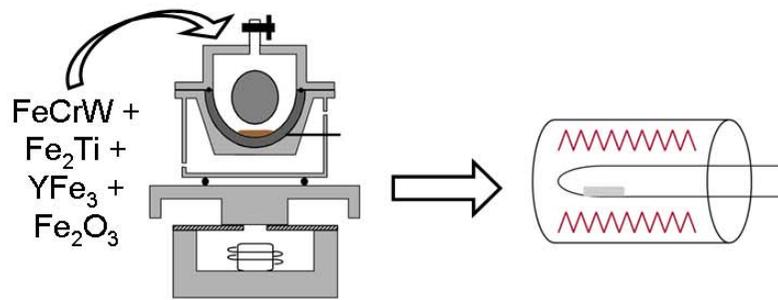
- Formation d'oxydes de Ti dépend de la composition nominale en Ti et des réactifs utilisés (FeCrWTi ou Fe<sub>2</sub>Ti)
  - A composition nominale et conditions de synthèse constante, la nature des réactifs de broyage n'a pas d'influence sur les caractéristiques des amas
- Le nouveau mécanisme de formation n'est spécifique aux réactifs YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- I. Synthèse et techniques de caractérisation**
- II. Etude du système broyé  $YFe_3 + Fe_2O_3$**
- III. Synthèse d'un acier ODS par un procédé inspiré du broyage réactif et caractérisation multi-échelle**
- IV. Etude de l'influence des réactifs de broyage sur les oxydes**
- V. Etude de l'influence des conditions de broyage et de recuit sur les nano-oxydes**

Objectif : Déterminer l'influence des conditions de broyage et de recuit sur les caractéristiques des oxydes

### Synthèse

Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O  
(% mass.)



**Broyage**

**Recuit**

Paramètres variables

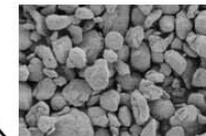
Durée, intensité, T°,  
atmosphère

T° et durée

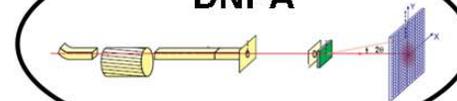
### Caractérisations

Microsonde,  
DRX

MEB

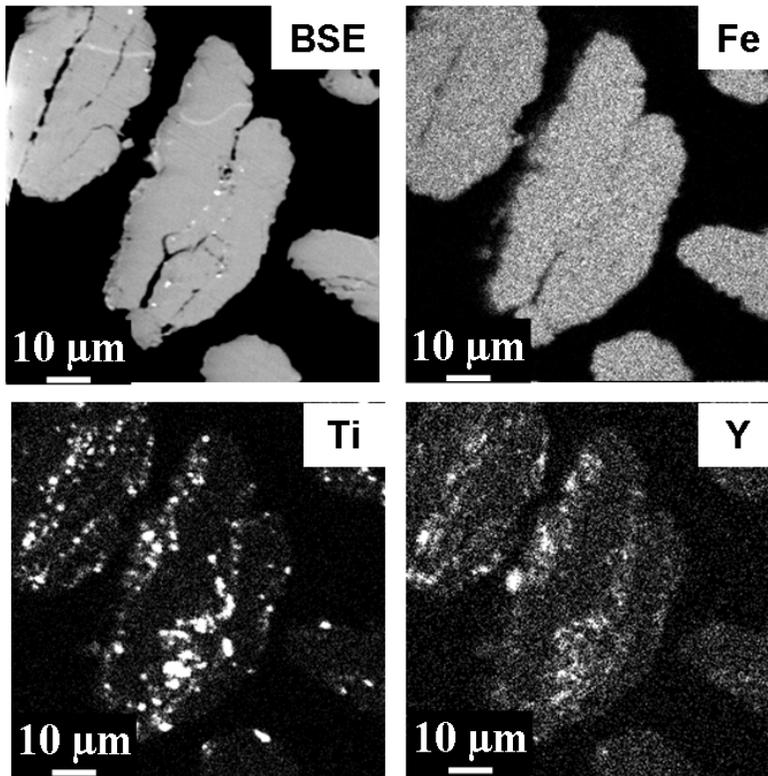


DNPA

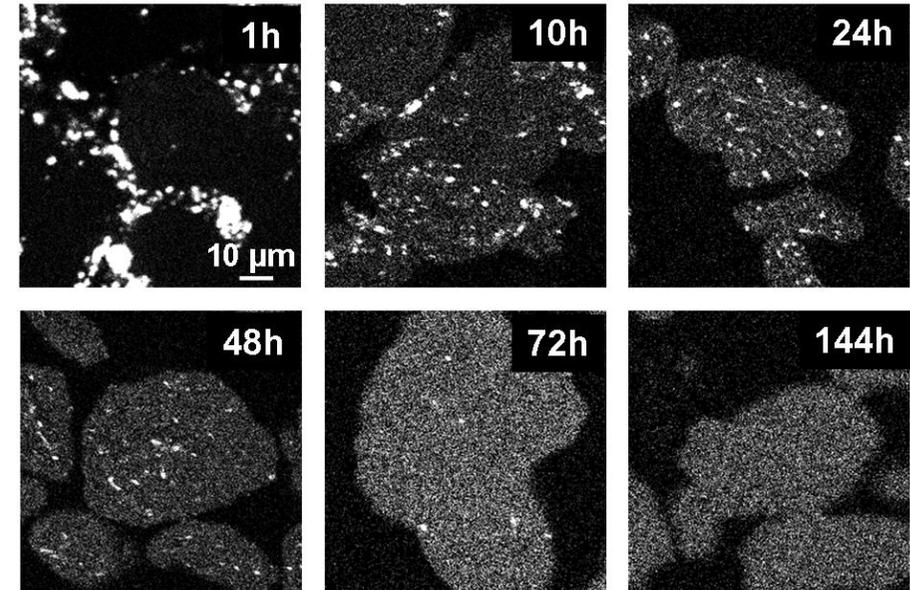


## A. Mascaro, stage

BROYAGE  
 →  $I = 2000 \text{ m.s}^{-2}$ , vide,  $T^\circ \text{ amb}$   
 → Durée : **1 à 144h**



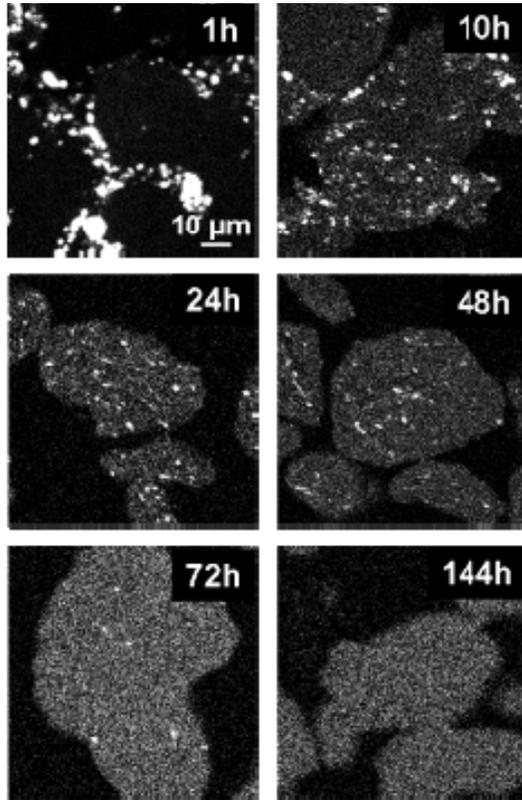
ODS broyé 5h



Répartition de Ti

1. Réactifs ( $\text{YFe}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ) se collent à la surface des grains de FeCrW
2. Incorporation dans les grains de FeCrW
3. Homog n sation à l'échelle  $\mu\text{m}$

→ Après 72h de broyage, répartition de Ti, Y et O homogène à l'échelle  $\mu\text{m}$

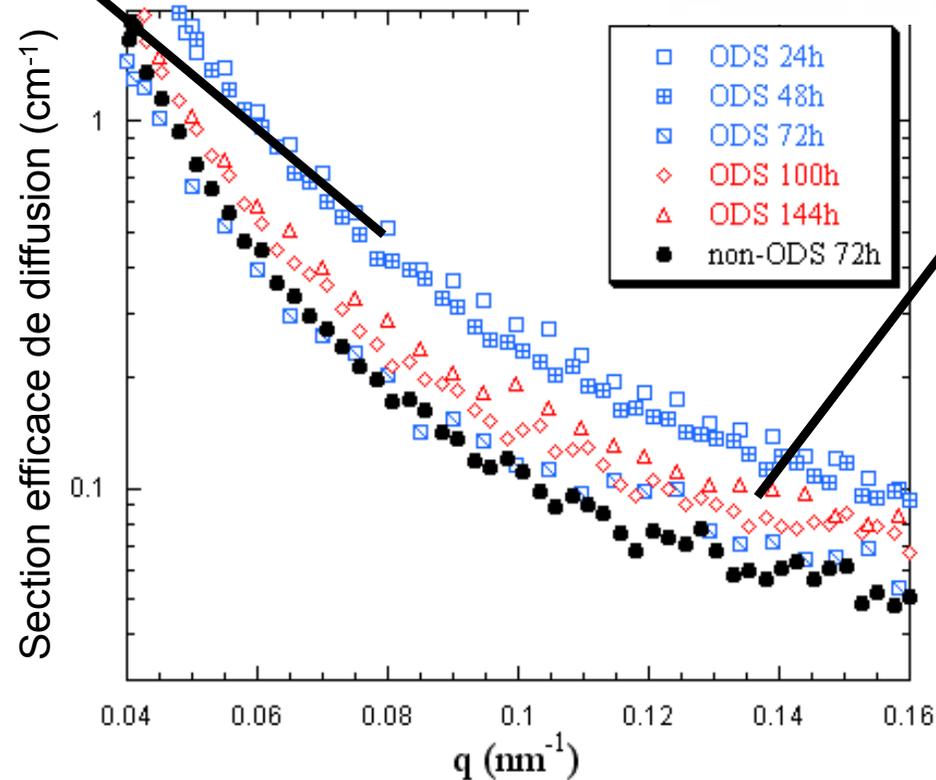


Ti distribution : EPMA

BROYAGE

→  $I = 2000 \text{ m.s}^{-2}$ , vide,  $T^\circ \text{ amb}$ 

→ Durée : 1 à 144h



Mécanisme en  
deux étapes

1. Dissolution des réactifs → formation d'une solution solide sursaturée en Ti, Y et O
2. Germination des amas par diffusion

Conditions de broyage de  
référence

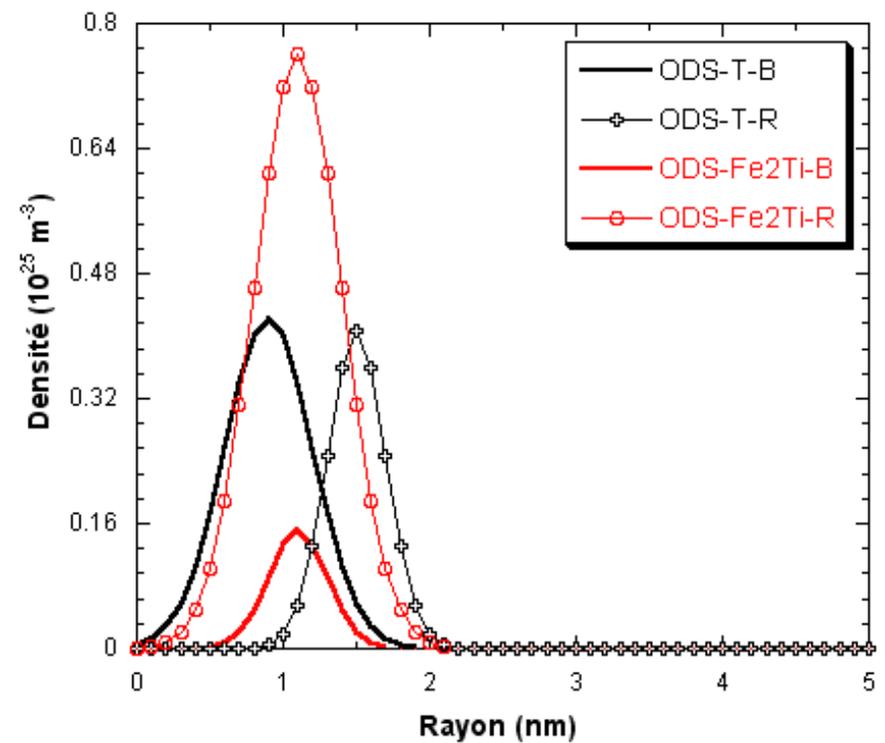
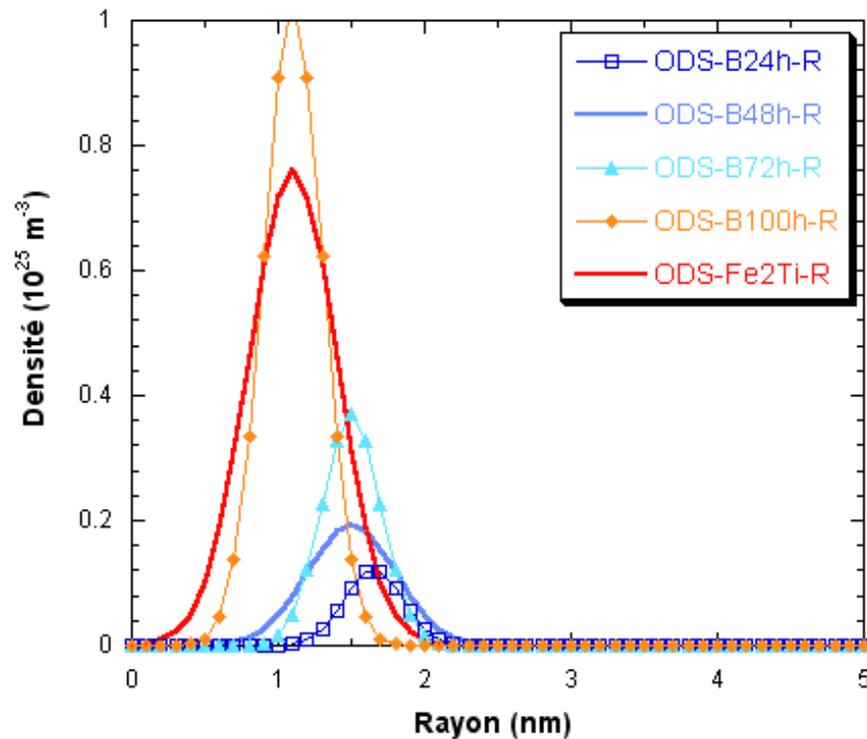
→  $I = 2000 \text{ m.s}^{-2}$ , vide,  $T^\circ \text{ amb}$

- $I = 1000, 2000 \text{ ou } 3000 \text{ m.s}^{-2}$ 
  - Même état stationnaire, accélération de la cinétique quand  $I$  augmente
- $T^\circ = \text{ambiante ou } 150^\circ\text{C}$ 
  - Accélération de la cinétique + amplification de la germination quand  $T$  augmente
- Atmosphère : vide, argon ou air (résultats préliminaires)
  - Air : formation de nano-oxydes plus gros, de nature différente

→ Selon les conditions de broyage, formation des nano-oxydes différente



## DNPA



- Des poudres différentes après broyage restent différentes après recuit

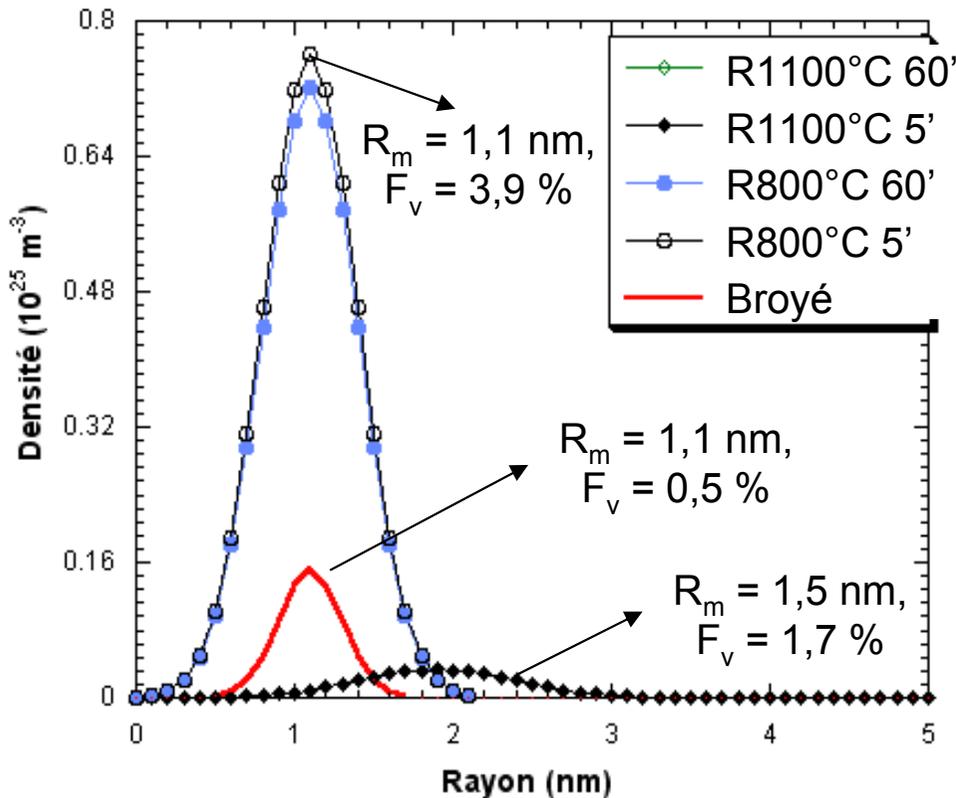
- Pour favoriser une dispersion fine d'oxydes, il faut que la germination des amas ait commencé pendant le broyage mais pas trop

→ Broyage suffisamment long et intense, faible échauffement

→ Conditions de broyage influencent les caractéristiques de la dispersion d'oxydes à l'état final



DNPA



BROYAGE

→  $I = 2000 \text{ m.s}^{-2}$ , vide,  $T^\circ \text{ amb}$ , 144h

RECUIT

→  $T = 800 \text{ ou } 1100^\circ\text{C}$ ,  $d = 5 \text{ ou } 60 \text{ min}$

$T = 800^\circ\text{C}$

- 0 à 5 minutes : germination rapide des amas
- 5 à 60 minutes : rayon et fraction volumique constants. Composition chimique ?

$T = 1100^\circ\text{C}$

Germination progressive et croissance des amas

→ Résultats en accord avec la littérature :

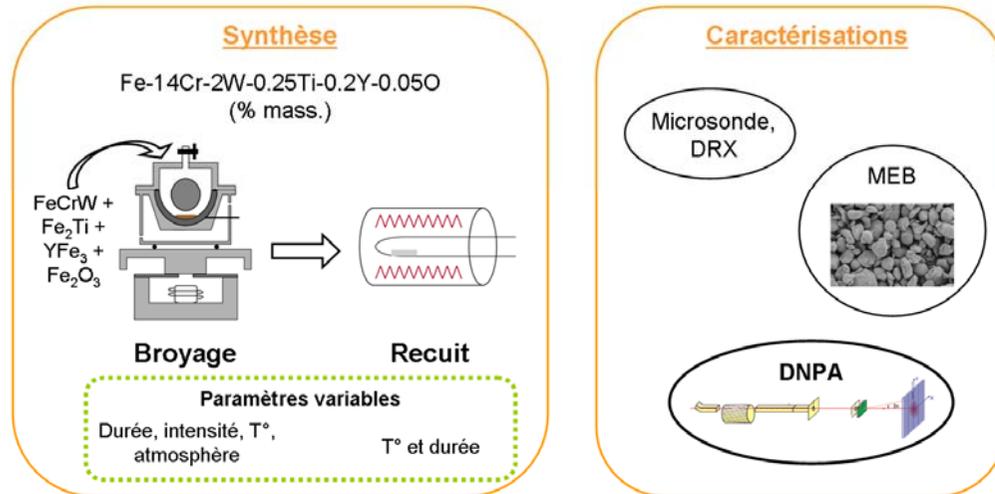
*Alinger, Act. Mat., 2009*

*Hoelzer, JNM, 2007*

→  $T^\circ$  et durée de recuit influencent fortement les caractéristiques des nano-oxydes

→  $T^\circ$  de recuit à  $800^\circ\text{C}$  favorise une dispersion fine de nano-oxydes

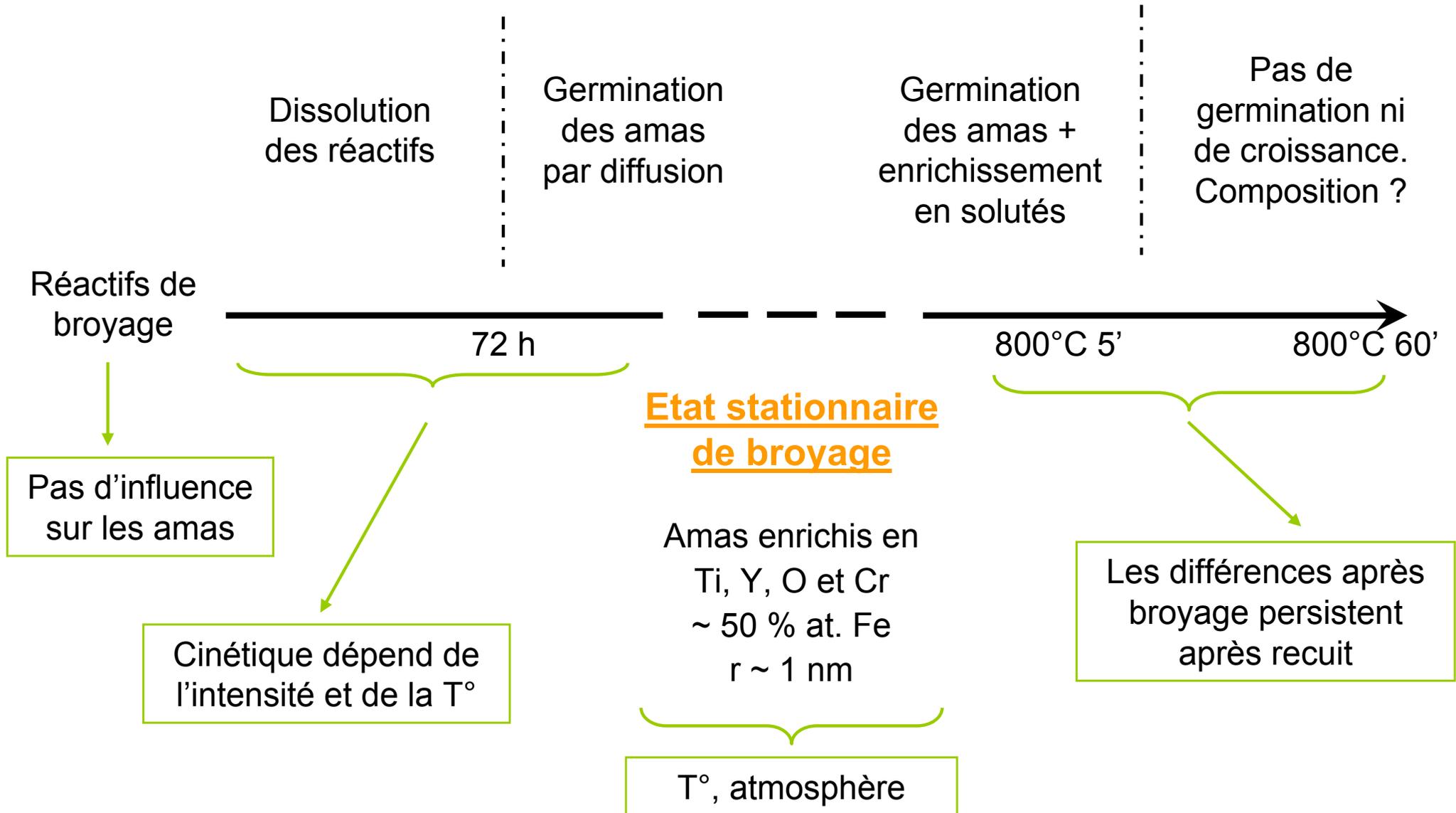
Objectif : Déterminer l'influence des conditions de broyage et de recuit sur les caractéristiques des oxydes



- Deux étapes pendant le broyage : dissolution des réactifs puis germination des amas par diffusion
- Cinétique dépend : de l'intensité et de la température de broyage  
Etat stationnaire dépend de la température de broyage
- Si deux poudres sont différentes après broyage, elles le restent après recuit  
→ Contrôle des conditions de broyage nécessaires pour maîtriser l'état final
- Pour obtenir une dispersion fine et dense de nano-oxydes, broyage suffisamment long et intense (→ début de germination) mais avec un échauffement limité (→ germination pas trop avancée)

# Conclusion générale

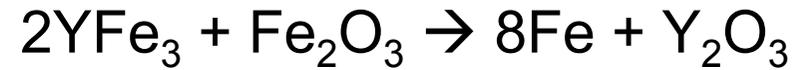
1. Combinaison des techniques nécessaire pour caractériser les aciers ODS
2. Un procédé inspiré du broyage réactif permet de synthétiser un acier ODS
3. La germination des amas commence au cours du broyage et se poursuit avec une cinétique très rapide pendant le recuit
4. Pas d'influence de la forme des réactifs de broyage sur les caractéristiques des nano-oxydes
5. Contrôle des caractéristiques des nano-oxydes via les paramètres de broyage et de recuit

BroyageRecuit

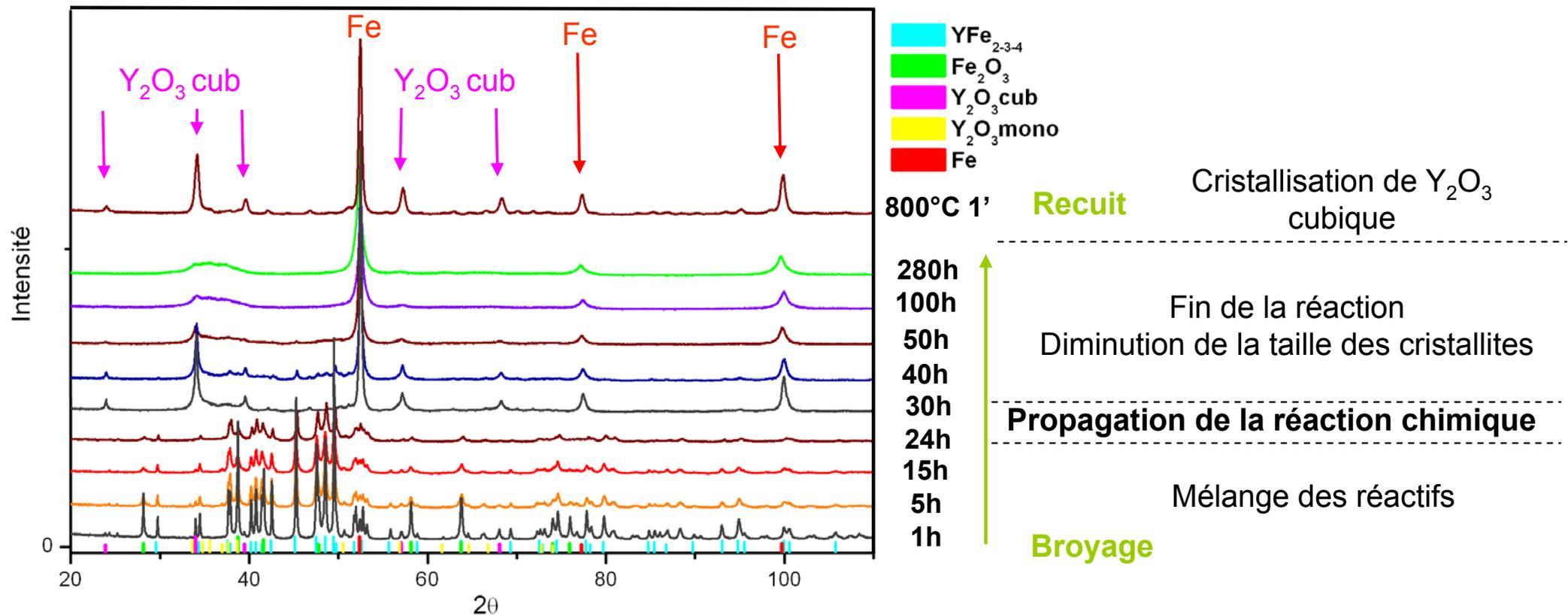
→ Mécanisme a priori applicable à tous les aciers ODS

1. Approfondir la description des amas
  - SAT + DNPA après des recuits plus longs ; MET-HR
  
2. Poursuivre l'étude de l'influence des conditions de broyage et de recuit sur les nano-oxydes.
  - Objectif : déterminer une gamme de conditions de broyage et de recuit permettant de former une dispersion fine et dense de nano-oxydes
  - Atmosphère de broyage ; évolution pendant le recuit en fonction de l'état après broyage
  
3. Synthèse d'un acier ODS en plus grande quantité
  - Utilisation d'un autre type de broyeur
  
4. Approfondir l'étude de l'influence des réactifs de broyage
  - Durée de broyage, contamination, contrôle de la composition nominale
  
5. Tests mécaniques
  - Lien entre microstructure et propriétés mécaniques

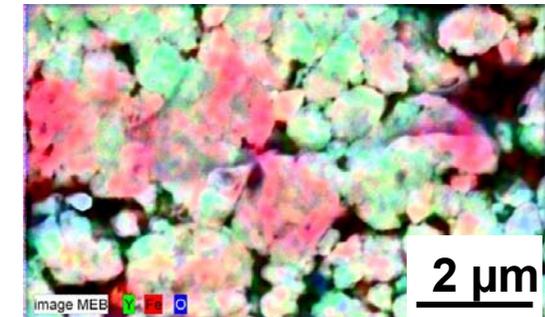
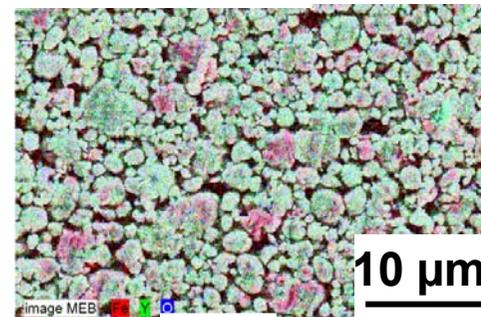
# Annexes



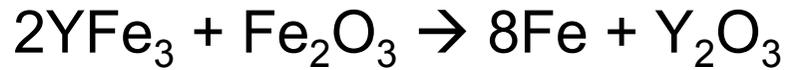
M. Couvrat, stage



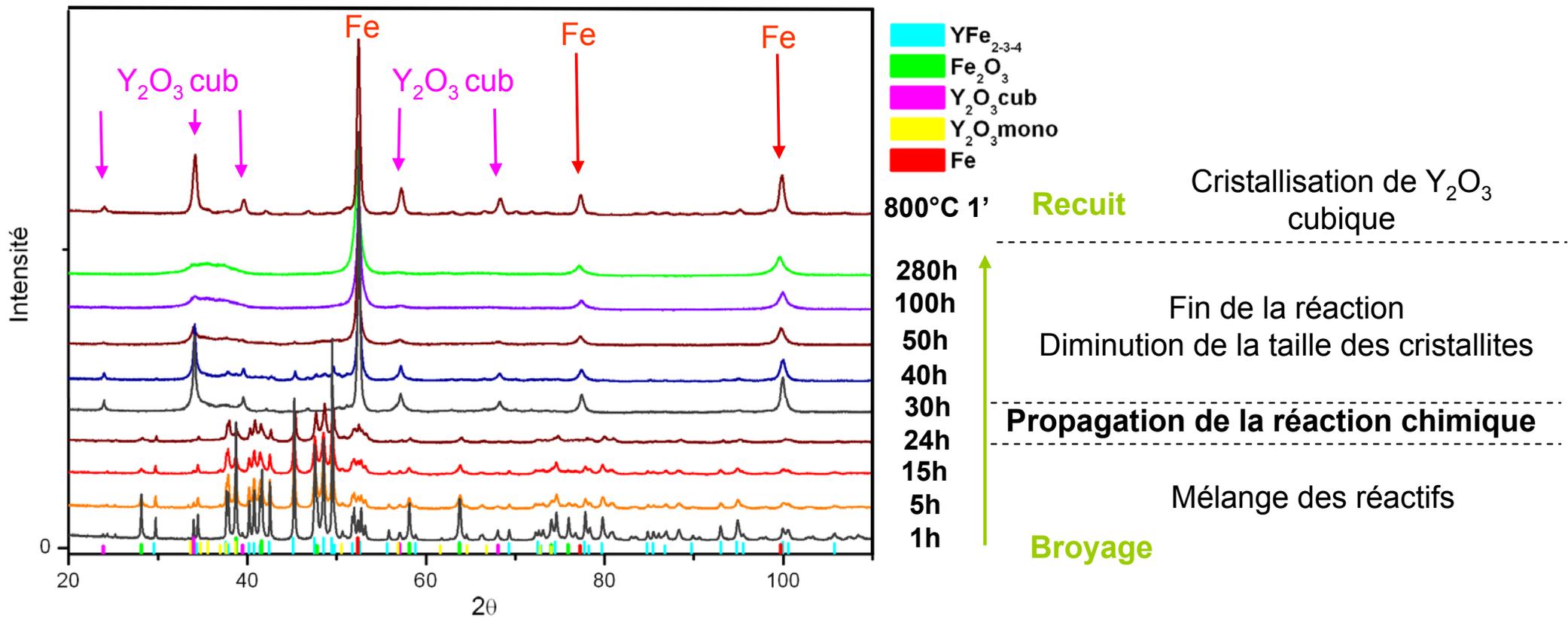
→ Réaction auto-propagée induite mécaniquement



Broyé 50 h, EDS, Fe, Y, O



M. Couvrat, stage



→ Après broyage et recuit : matrice de Fe cubique renforcée par des précipités d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  cubique