HAL
open science

Optimisation de la gamme de fabrication de tubes en acier renforcés par une dispersion nanométrique d'oxydes (ODS) : compréhension des relations microstructures / propriétés mécaniques

Louise Toualbi

To cite this version:

Louise Toualbi. Optimisation de la gamme de fabrication de tubes en acier renforcés par une dispersion nanométrique d'oxydes (ODS) : compréhension des relations microstructures / propriétés mécaniques. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012. Français. NNT : 2012ENMP0052 . tel-01609775

HAL Id: tel-01609775

https://pastel.hal.science/tel-01609775v1

Submitted on 4 Oct 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n° 364 : Sciences fondamentales et appliquées

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité " Sciences et génie des matériaux "

présentée et soutenue par

Louise TOUALBI

le 2 octobre 2012

Optimisation de la gamme de fabrication de tubes en aciers renforcés par une dispersion nanométrique d'oxydes (ODS) : compréhension des relations microstructure / propriétés mécaniques

THESE CONFIDENTIELLE JUSQU'AU 2 OCTOBRE 2017

Directeur de thèse : **Roland LOGE**
Co-encadrement de la thèse : **Yann DE CARLAN**

Jury

Mme Brigitte BACROIX, Directrice de Recherche, LSPM, Université Paris 13	Présidente du jury
M. Olivier CASTELNAU, Directeur de Recherche, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Rapporteur
M. Michel PEREZ, Professeur, MATEIS, INSA de Lyon	Rapporteur
M. Roland LOGE, Chargé de Recherche CNRS, CEMEF, Mines ParisTech	Examinateur
M. Yann DE CARLAN, Ingénieur de Recherche, SRMA, CEA	Examinateur
M. Patrick OLIER, Ingénieur de Recherche, SRMA, CEA	Examinateur
Mme Martine BLAT, Ingénieur Chercheur, MMC, EdF R&D	Invitée

T H È S E

MINES ParisTech
CEMEF – UMR CNRS 7635
1, rue Claude Daunesse BP 207 06904 Sophia-Antipolis Cedex, France

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le Service de Recherches Métallurgiques Appliquées du Département des Matériaux pour le Nucléaire du CEA Saclay. Merci à Pascal Yvon, chef du DMN, et Luc Paradis puis Philippe Chapelot, chefs du SRMA, pour m'avoir permis de réaliser ce travail au sein de leurs équipes.

Merci également à Jean-Luc Béchade, chef du Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux, pour m'avoir accueillie pendant plus de trois ans au sein de son laboratoire, pour avoir toujours su trouver du temps pour s'intéresser à mon étude, pour participer à la mise en place d'expériences toujours plus originales et pour suivre de près ou de loin les dénouements scientifiques.

Je profite également de ces lignes pour remercier chaleureusement Philippe Dubuisson pour le grand intérêt qu'il a montré pour mon travail tout au long de ces trois années de thèse.

Je tiens à remercier Brigitte Bacroix, directrice de recherche à l'Université Paris 13, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Merci également à Michel Pérez, professeur à l'INSA de Lyon, d'avoir accepté d'être l'un des rapporteurs de ce manuscrit et d'avoir examiné consciencieusement ce travail. Je suis très reconnaissante à Olivier Castelnau, directeur de recherche aux Arts et Métiers, non seulement pour avoir accepté d'être l'autre rapporteur de ce manuscrit, mais aussi pour son aide et ses remarques avisées concernant le calcul des contraintes résiduelles. Merci aussi à Martine Blat, ingénieur chercheur à EDF R&D, pour avoir accepté d'être membre du jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Yann de Carlan, qui a montré un enthousiasme et un optimisme sans faille pendant ces trois années, toujours prêt à rire des coups durs et à remotiver les troupes. Merci de m'avoir épaulée et d'avoir su me faire confiance dès le début. Cette thèse n'aurait pas eu la même saveur sans le regard curieux et étonné qu'il porte sur chaque chose.

J'adresse également tous mes remerciements à Roland Logé qui, sous son soleil azuréen, a su distiller tout au long de ces trois années de thèse les questionnements incontournables et les réorientations nécessaires. Les réunions niçoises ont toujours été une bouffée d'oxygène débloquant nos impasses scientifiques.

Je tiens à remercier Elodie Rouesne pour toutes les heures passées à polir, attaquer et observer les si nombreux échantillons. Merci pour ses analyses aussi rapides que rigoureuses, mais aussi et surtout, merci pour l'amitié si précieuse qu'elle a bien voulu m'accorder.

Un grand merci également à Annick Bougault pour son œil expert en fractographie ; à Joël Malaplate et Joël Ribis qui m'ont permis d'avoir de si belles illustrations MET et à Benoît Arnal pour la préparation des lames minces ; à Véronique Rabeau pour les analyses métallographiques et la patience qu'il lui a fallu déployer pour me former au labo ; à Françoise Barcelo pour ma formation en EBSD et à Sophie Bosonnet pour sa rigueur dans les analyses en rayons X. Merci à Thomas Guilbert non seulement pour son aide en calorimétrie et en dilatométrie, mais aussi pour sa pédagogie : merci pour toutes les explications sur les diagrammes TRC, sans lesquelles j'aurais eu du mal à répondre aux questions de mes élèves d'IUT ! Merci aussi à Sophie Van Duijn, ma stagiaire aussi sympathique

que dégourdie, qui m'a permis d'engranger de très nombreux résultats et de connaître le rôle d'encadrante dans des conditions particulièrement agréables.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans l'aide précieuse de l'équipe du LTMEx. Tout d'abord, merci à Laurent Chaffron, chef du Laboratoire de Technologie des Matériaux Extrêmes, d'avoir mis à disposition les équipements d'élaboration. Un grand merci à Patrick Olier pour la prise en charge de la transformation de la matière, pour sa contribution continue tout au long de la thèse, et pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Merci à Didier Bossu toujours si réactif et serviable, merci à Denis Sornin pour ses explications numériques et son entrain immuable, à Daniel Nunes pour ses filages impressionnants, et à Nicolas Lochet pour les traitements haute température de dernière minute.

Je tiens à remercier tous les mécaniciens du Laboratoire d'Etude du Comportement Mécanique des Matériaux qui ont participé, de près ou de loin, à la caractérisation mécanique de mes tubes : Ivan Tournié pour les essais de traction en abondance et la campagne de fluage infructueuse, Jean-Luc Flament, Louis Ziolek et Quentin Barbier pour la corrélation d'images sur anneaux de traction, Cristel Caës pour la courte campagne de fatigue oligocyclique et Tien Nguyen pour les plans d'éprouvettes et les plans de prélèvement. Et bien sûr un grand merci à Benjamin Fournier, Jérôme Garnier, Sébastien Vincent et Pierre Wident pour les discussions aussi nombreuses que stimulantes sur le comportement mécanique des aciers ODS.

Même si je n'ai eu que trop peu d'occasions d'aller au Centre de Mise en Forme des Matériaux, j'ai eu à chaque fois la chance d'y trouver l'aide dont j'avais besoin. Auprès d'Yvan Chastel tout d'abord pour la mise en place de cette collaboration. Puis, lors des réunions Stratotube, auprès de Katia Mocellin qui a su montrer toute la patience et la pédagogie nécessaires pour m'expliquer leur travail de numériciens. Et enfin auprès de Christophe Kerisit pour la caractérisation fine (submicronique !) en EBSD, pour laquelle il s'est révélé d'une aide extrêmement précieuse. Ma compréhension des nuances ODS ferritiques n'aurait pas était la même sans sa participation à ce travail.

Un grand merci également à Esteban Vanegas, qui m'a précédée d'un an dans cette galère et auprès de qui j'ai toujours pu trouver un soutien solide et de précieux conseils. C'était un véritable plaisir de travailler avec quelqu'un d'aussi curieux, d'aussi tenace et d'aussi sympathique et je tiens à l'assurer de mon amitié.

Ayant eu la chance de participer au projet ANR Stratotube et de rencontrer les équipes de Valinox Nucléaire, j'aimerais remercier spécifiquement Elise Deloye pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à mon travail, pour ses encouragements et la fructueuse collaboration au cours de ces trois années.

J'ai eu l'opportunité de travailler avec de nombreuses personnes du Laboratoire Léon Brillouin : Marie-Hélène Mathon qui m'a ouverte au monde merveilleux de la Diffusion des Neutrons aux Petits Angles et qui, par sa bonne humeur constante, a rendu les heures de dépouillement bien plus agréables. Merci aussi à Shengyi Zhong pour sa joyeuse compagnie et son aide. Je tiens à remercier Vincent Klosek pour la campagne avortée de mesures des contraintes résiduelles aux neutrons : il a su déployer des efforts d'imagination pour la rendre réalisable tout en conservant son éternel entrain. Merci à Gilles André pour sa patience et sa pédagogie concernant le dépouillement des

expériences de diffraction de neutrons : grâce à son aide, j'ai pu aborder le début de mon travail de thèse avec une bonne compréhension de la métallurgie des ODS.

Merci aussi aux collègues des autres services et départements du CEA qui ont participé à ce travail : Brice Bourdilliau et Arnaud Courcelle du Service d'Etudes des Matériaux Irradiés pour la réalisation et le dépouillement des essais ICM sur tubes ODS ; Cyril Cayron, Alexandre Montani et Denis Venet du Laboratoire d'Innovation pour les Technologies du CEA Grenoble pour m'avoir accueillie pendant une semaine et avoir mis à ma disposition leur équipement.

Et bien sûr…

Je tiens à remercier du fond du cœur tous les collègues qui m'ont accompagnée au quotidien pendant ces trois années de travail, tous ceux qui, par leur bonne humeur et leur enthousiasme, par leurs bonnes recettes aussi (!), ont fait de ces années au LA2M une aventure aussi riche sur le plan scientifique que sur le plan personnel.

La liste ne sera certes pas exhaustive, mais je souhaiterais citer quelques noms, en commençant par Liliane Dumets dont le bagou et surtout l'aide précieuse pour déchiffrer les subtilités administratives du CEA vont bien me manquer. Jean-Christophe Brachet et Fabien Onimus, avec qui je n'ai échangé qu'en de trop rares occasions, mais dont les conseils avisés et les riches explications ont toujours été stimulantes ! Je tiens à remercier Mathieu Ratti qui a réalisé un travail considérable pour me préparer le terrain et m'a allègrement laissé sa place auprès de Yann ; et à l'inverse je souhaite le meilleur pour le suivant, Xavier Boulnat, mon compagnon de DNPA, que je remercie aussi pour toutes ces heures passées à dépouiller ensemble.

Merci aux incontournables du café du matin, Marion Le Flem, Stéphane Urvoy, Didier Hamon et Denis Menut, qui m'ont permis, même les jours les plus gris, de commencer la journée plus légèrement. Merci à Khadija Jaakou pour son humour décoiffant et à Séverine Paradowski pour sa constante gentillesse.

Enfin, un grand merci à tous les (ex-)doctorants, Antonin Steckmeyer, Emilien Buet, Abdellatif Karch, Arthur Hellouin de Menibus, et surtout, bien plus nombreuses (!), toutes les (ex-)doctorantes, Stéphanie Hollner, Charlotte Kalck, Marie-Laure Lescoat, Mathilde Praud, Emma Piozin, Isabel Idarraga, Aurore Mascaro et Anne-Laure Rouffié, pour leur compagnie, leur amitié et simplement pour le temps passé ensemble au travail, en conférence, en formation, en voyage ou ailleurs ! Je n'oublie pas ma fameuse collègue de bureau, Léa Tournadre, dont la compagnie a rempli de fous rires et de rebondissements ces trois années de thèse.

Pour finir, je tiens à exprimer mon infinie gratitude à François, qui a été un soutien imperturbable pendant ces trois longues années de thèse. Sa patience et sa confiance en font un compagnon précieux, qui a su veiller sur moi et supporter mes doutes, qui a partagé mes efforts et ma fatigue et qui, je l'espère, partage maintenant ma joie !

Table des Matières

Introduction 7

1. Etude bibliographique 11

1.1. Les alliages ODS 11

1.1.1. Elaboration 12

1.1.2. Spécificités microstructurales 16

1.1.3. Comportement mécanique 18

1.2. Mise en forme à froid 20

1.2.1. Nuances ODS martensitiques 22

1.2.1.1. Gammes de transformation à froid 24

1.2.2. Nuances ODS ferritiques 26

1.2.2.1. Gammes de transformation à froid 27

1.3. Recristallisation 30

1.4. Conclusion 43

Synthèse du chapitre sur l'étude bibliographique 45

REFERENCES 46

2. Matériaux et Techniques Expérimentales 51

2.1. Matériaux de l'étude 51

2.2. Caractérisations microstructurales 52

2.2.1. Microscopie optique 52

2.2.2. Dureté 52

2.2.3. Microscope Electronique en Transmission 52

2.2.4. Microscope Electronique à Balayage 53

2.2.5. Electron BackScattered Diffraction 53

2.2.5.1. Principe de l'analyse 53

2.2.5.2. Analyse des cartographies 54

2.2.6. Diffraction de rayons X 56

CONFIDENTIEL

2.2.7. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles 56
2.2.7.1. Principe de la méthode 56
2.2.7.2. Protocole expérimental 57
2.2.7.3. Analyse des résultats de DNPA 58
2.3. Dilatométrie 60
2.4. Traitements thermiques 61
2.5. Traction 61
2.5.1. Dépouillement des essais de traction 61
2.5.2. Géométrie des éprouvettes 61
REFERENCES 64
3. Nuance ferritique 65
3.1. Présentation générale de l'état initial 65
3.2. Démarche suivie pour définir la gamme de mise en forme 69
3.2.1. Gamme basse température 71
3.2.1.1. Caractérisations microstructurales 73
3.2.1.2. Caractérisation mécanique 75
3.2.2. Gamme haute température 79
3.2.2.1. Caractérisations microstructurales 80
3.2.2.2. Caractérisation mécanique 83
3.3. Comparaison avec la littérature 89
3.3.1. Collaboration franco-japonaise CEA/JNC 89
3.3.2. Gamme de transformation japonaise JAEA 90
3.3.3. Propriétés mécaniques 91
3.3.3.1. Tubes ODS ferritiques 91
3.3.3.2. Barres ODS ferritiques 93
3.3.4. Synthèse des résultats obtenus sur les tubes ODS ferritiques CEA 95
3.4. Compréhension des évolutions microstructurales au cours de la gamme de fabrication 96

CONFIDENTIEL

3.4.1. Synthèse de l'analyse EBSD 111
3.5. Evolution des gammes de transformation 111
3.5.1. Maîtrise du niveau de dureté : effet de la durée de maintien en température 112
3.5.2. Etude de la recristallisation 114
3.5.2.1. Influence des traitements thermiques sur la recristallisation 114
3.5.2.1.1. Effet de la température de recuit 115
3.5.2.1.2. Effet de la vitesse de chauffage 116
3.5.2.2. Influence du procédé de mise en forme sur la recristallisation 116
3.6. Conclusion 119
Synthèse du chapitre sur les nuances ODS ferritiques 120
REFERENCES 121
4. Nuance martensitique 123
4.1. Nouvelles nuances ODS Fe-9Cr 123
4.2. Présentation générale de l'état initial 128
4.3. Mise en forme à froid 132
4.3.1. Effet de la vitesse de refroidissement sur la déformabilité à froid 132
4.3.2. Recherche des conditions de restauration de la microstructure 133
4.4. Traitement thermique final 137
4.4.1. Caractérisation du tube fini 139
4.4.1.1. Caractérisations microstructurales 139
4.4.1.2. Caractérisation mécanique 142
4.5. Comparaison avec la littérature 146
4.5.1. Collaboration franco-japonaise CEA/JNC 146
4.5.2. Gamme de transformation japonaise JAEA 147
4.5.2.1. Déformabilité à froid 147
4.5.2.2. Microstructure 148
4.5.3. Propriétés mécaniques 149

CONFIDENTIEL

4.5.3.1. Tubes ODS martensitiques 149
4.5.3.2. Barres ODS 151
4.5.4. Synthèse des résultats obtenus sur le tube ODS martensitique CEA 152
4.6. Evolution des gammes et de la composition chimique du matériau 153
4.6.1. Augmentation de la déformabilité à froid : gamme haute température 153
4.6.2. Amélioration des propriétés de fluage 164
4.6.2.1. Croissance du grain en phase austénitique 164
4.6.2.2. Limitation de la coalescence des nano-précipités : gamme basse température 164
4.6.2.3. Optimisation de la microstructure finale 165
4.6.3. Optimisation de la composition chimique 166
4.7. Conclusion 177
Synthèse du chapitre sur les nuances ODS martensitiques 178
REFERENCES 179
5. Comparaison des nuances ferritiques et martensitiques 181
5.1. Mise en forme 181
5.1.1. Contraintes internes 181
5.1.1.1. Contraintes résiduelles à l'état brut de laminage 188
5.1.1.2. Efficacité des traitements thermiques intermédiaires 190
5.1.1.3. Contraintes résiduelles dans le tube final 191
5.1.2. Evolution des niveaux de dureté 192
5.1.2.1. Equivalence Temps-Température 194
5.2. Evolution de la microstructure 195
5.2.1. Taille des grains 195
5.2.2. Taille des nano-précipités 197
5.3. Relations microstructure/propriétés mécaniques 200
5.3.1. Propriétés mécaniques finales 200
5.3.2. Modèle de durcissement microstructural 201

CONFIDENTIEL

5.3.3. Calcul du durcissement 203

5.4. Conclusion : microstructure optimale 208

Synthèse du chapitre de comparaison des nuances ODS ferritiques et martensitiques 210

Conclusion 213

Annexes 217

Annexe 1 : Principe du procédé de laminage à pas de pèlerin de type HPTR 217

Annexe 2 : Gamme de transformation du tube ODS ferritique J37 218

Annexe 3 : Evolution de la composition chimique : tube ODS Fe-18Cr-1W-0.4Ti-0.3Y_2O_3 220

Annexe 4 : Gamme de transformation du tube ODS ferritique J54 226

Annexe 5 : Gamme de transformation du tube ODS ferritique K12-M2 227

Annexe 6 : Comparaison des tubes ODS ferritiques avec la littérature 229

Annexe 7 : Comparaison tubes/barres ODS ferritiques 233

Annexe 8 : Gamme de transformation du tube ODS martensitique J95-M3 237

Annexe 9 : Détails de résultats de traction de la nuance ODS martensitique : recherche du traitement thermique final optimisé 239

Annexe 10 : Comparaison des tubes ODS martensitiques avec la littérature 241

Annexe 11 : Comparaison tubes/barres ODS martensitiques 243

Annexe 12 : Gamme de transformation du tube ODS martensitique J35 245

Annexe 13 : Schéma des plans des éprouvettes de mesure de contraintes longitudinales 247

Annexe 14 : Exemple de mesure par ombroscopie laser (contraintes longitudinales) 247

Annexe 15 : Exemple de mesure par ombroscopie laser (contraintes orthoradiales) 248

Annexe 16 : Campagne de fatigue oligocyclique 249

Annexe 17 : Plan d'éprouvette de fatigue oligocyclique 256

CONFIDENTIEL

Introduction

Dans les prochaines décennies, les solutions énergétiques sont amenées à évoluer au niveau mondial. La raréfaction des énergies fossiles, le problème des gaz à effet de serre et l'émergence des pays en voie de développement posent de nouveaux enjeux économiques et écologiques qui nécessitent de trouver des solutions durables. Parmi les réponses envisagées, la production d'énergie d'origine nucléaire va connaître des transformations, avec le développement d'une nouvelle génération de réacteurs.

Le forum des réacteurs de Génération IV vise à instaurer une coopération internationale dans le cadre du développement des systèmes nucléaires du futur. Les recherches coordonnées ont conduit à retenir six concepts de réacteurs particulièrement prometteurs sur lesquels se concentre l'effort international de recherche et développement. Ces concepts de filières nucléaires répondent aux critères d'amélioration que se sont fixés les membres du Forum de Génération IV :

- Sûreté et fiabilité ;
- Résistance à la prolifération ;
- Valorisation optimale des ressources naturelles ;
- Compétitivité économique élevée (diminution des coûts de construction et d'exploitation des réacteurs, mais aussi ouverture des applications de l'énergie nucléaire à d'autres voies que la production d'électricité : production massive d'hydrogène, de chaleur, dessalement de l'eau de mer, etc….) ;
- Minimisation du volume et de la radiotoxicité des déchets produits.

Le concept des Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur sodium (RNR-Na) est celui qui bénéficie du plus grand retour d'expérience en France, et c'est celui sur lequel l'effort de recherche et de conception est le plus important. Le développement de cette filière est amorcé, en France, au milieu des années 1950. De nombreuses études sont conduites pour répondre aux nouveaux enjeux matériaux qui apparaissent, notamment pour la mise au point d'un tube de gainage du combustible nucléaire. Une plus grande rentabilité économique passant par une augmentation des taux de combustion, les matériaux doivent allier une résistance à l'irradiation en spectre rapide et de bonnes propriétés mécaniques à haute température. En fin de vie, le tube de gainage doit pouvoir supporter des doses d'irradiation allant jusqu'à 150 dpa pour une pression interne issue des gaz de fission de 100 MPa à 650°C. Dans ces nouveaux réacteurs, les faisceaux d'aiguilles seront plus resserrés, induisant des taux de déformation admissibles plus faibles pour la gaine de combustible.

En 1967, la première pile expérimentale dédiée au développement des RNR-Na, RapSodie, diverge. Le matériau de gainage utilisé est constitué d'acier austénitique. Cependant, les aciers austénitiques ne peuvent être envisagés pour de fortes doses, du fait de leur gonflement sous irradiation. C'est le lancement des études approfondies sur l'optimisation du matériau de gainage du combustible nucléaire.

La même année, les équipes belges de SCK-CEN proposent d'utiliser une matrice ferritique qui ne gonfle pas sous irradiation. Ils conçoivent des nuances ferritiques à base fer, contenant une dispersion nanométrique d'oxydes stables à haute température. C'est la naissance des matériaux ODS (*Oxide Dispersion Strengthened*). Ces premiers matériaux ODS se sont révélés fragiles sous irradiation, ce qui a conduit les équipes de recherche à poursuivre en parallèle le développement de ces nouveaux matériaux et l'amélioration des aciers austénitiques.

CONFIDENTIEL

Aujourd'hui, les optimisations sur les aciers austénitiques ont mené à des nuances de type 15/15Ti, qui ont notamment été utilisées pour le gainage du combustible des réacteurs Phénix et Superphénix. Ces nuances austénitiques optimisées sont envisageables pour les RNR-Na jusqu'à des doses d'environ 100 à 120 dpa. Au-delà, pour envisager des doses d'irradiation jusqu'à 150 dpa, l'utilisation des nuances ODS est nécessaire. Les matériaux ODS représentent la solution de référence pour le gainage à fort taux de combustion des RNR-Na, notamment de par une excellente stabilité dimensionnelle qui se traduit par un gonflement limité, même à très fortes doses, et de par une résistance au fluage, assurée par la présence du renforcement nanométrique d'oxydes qui bloquent le mouvement des dislocations.

Deux types de nuances ODS sont actuellement à l'étude pour le gainage des RNR-Na : les nuances ferritiques, à forte teneur en chrome (entre 12 et 20%), et les nuances martensitiques, dont la teneur en chrome est généralement de 9%. De nombreuses études sont en cours au CEA pour évaluer le comportement mécanique, comprendre les évolutions microstructurales et maîtriser les différentes étapes de la gamme d'élaboration des matériaux ODS.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de ces programmes, avec deux objectifs principaux :

- La maîtrise technologique de la mise en forme à froid de tubes de gainage en ODS ;
- La proposition de solutions d'optimisation du produit fini.

Ainsi, dans ce manuscrit, l'étude bibliographique permet d'appréhender ces matériaux en termes de microstructure, de propriétés mécaniques et de déformabilité à froid, en s'appuyant sur le travail de différentes équipes proposant des solutions technologiques pour la gamme de transformation de tubes ODS. L'analyse des mécanismes de recristallisation permet d'obtenir des clés pour la compréhension des évolutions microstructurales.

Le deuxième chapitre récapitule les différents traitements thermomécaniques des matériaux étudiés et présente succinctement les techniques expérimentales de caractérisation microstructurale et mécanique.

Les chapitres 3 et 4 détaillent le travail réalisé pour proposer des gammes de transformation pilotes pour chacune des nuances ODS étudiées. La maîtrise des gammes de transformation passe à la fois par l'étude du comportement à la déformation à froid et par la compréhension de l'évolution des microstructures. L'optimisation du produit fini est basée sur une recherche de la performance qui s'appuie sur la définition du lien entre le procédé de transformation et la microstructure, pour proposer une amélioration des gammes de mise en forme en termes de déformabilité à froid du matériau et des propriétés mécaniques finales.

Enfin, le chapitre 5 propose une analyse comparée des comportements des deux nuances ODS mises en forme permettant d'avancer un certain nombre d'éléments qui pourront aider au choix d'une nuance ODS de référence pour le gainage des réacteurs de génération IV de type RNR-Na.

CONFIDENTIEL

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1. Les alliages ODS

De nombreuses études s'inscrivent dans le cadre du forum de Génération IV, coopération internationale qui vise à développer les filières de réacteurs nucléaires du futur. Six filières sont actuellement à l'étude : ces réacteurs de nouvelle génération doivent répondre à des critères d'amélioration tels que la sûreté et la fiabilité des installations, la non-prolifération, et la minimisation des déchets, tout en restant rentables et compétitifs économiquement. Parmi les différentes options envisagées, la filière des réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au Sodium liquide (RNR-Na) est celle qui bénéficie du plus grand retour d'expérience.

Les matériaux utilisés pour le gainage du combustible nucléaire doivent remplir un cahier des charges exigeant. Une des propriétés essentielles est la faible déformation de la gaine en conditions de service. Dans un objectif d'optimisation économique, les taux de combustion envisagés pour les réacteurs RNR-Na conduisent à des doses d'irradiation pouvant atteindre 150 dpa. Les aciers austénitiques de type 15/15 Ti, utilisés comme matériau de gainage dans le réacteur Phénix, présentent des propriétés qui permettent de les utiliser jusqu'à des doses légèrement supérieures à 100 dpa. Au delà, pour des doses voisines de 150 dpa, leur utilisation est limitée du fait de leur gonflement sous irradiation (Figure 1-1) [Yvon 2009]. Le développement de nouveaux alliages est nécessaire.

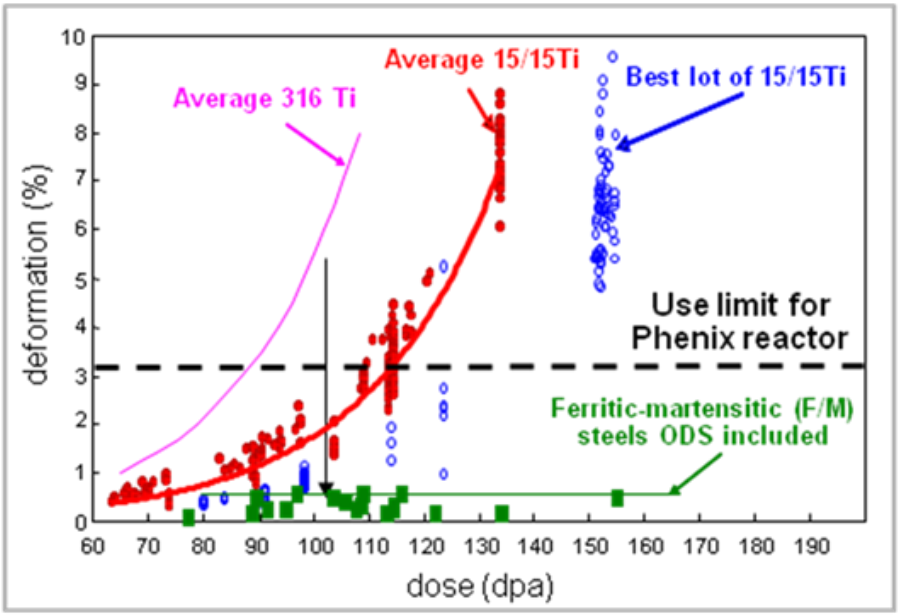


Figure 1-1 : Gonflement sous irradiation de différentes nuances austénitiques (tubes de gainage Phénix) et de matériaux ferritiques/martensitiques [Yvon 2009].

Les matériaux envisagés pour les forts taux de combustion sont les matériaux ODS (*Oxide Dispersion Strengthened*), qui sont des alliages renforcés par une dispersion nanométrique de particules d'oxydes. Leur structure cristalline cubique centrée assure à ces matériaux une grande stabilité dimensionnelle sous irradiation : même pour de fortes doses, leur gonflement reste limité (Figure 1-1). Leur résistance au fluage thermique est considérablement augmentée grâce à la dispersion d'oxydes réfractaires nanométriques (Figure 1-2) [Ratti 2009a]. Ces oxydes sont stables à hautes températures, et servent d'ancrage aux dislocations et de sites de recombinaison aux défauts ponctuels.

CONFIDENTIEL

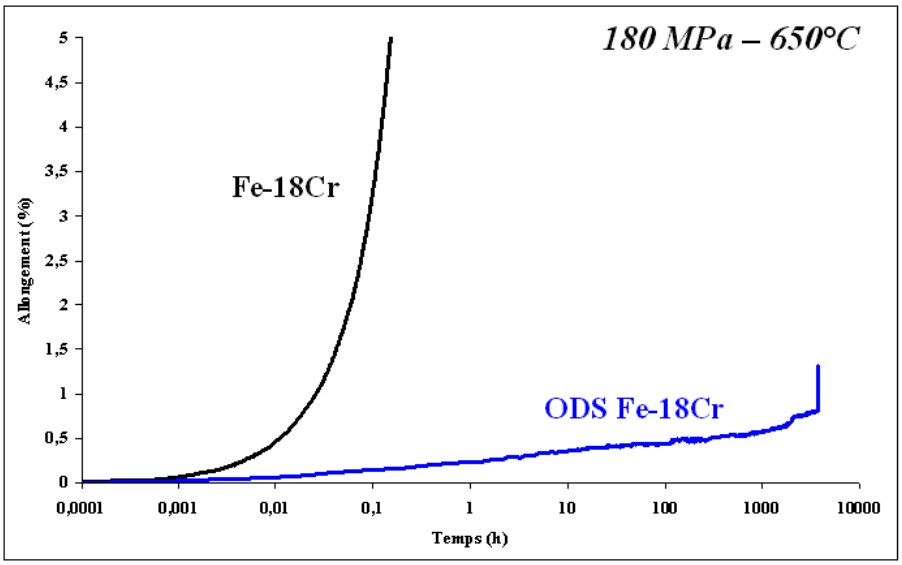


Figure 1-2 : Courbe de fluage d'un alliage ferritique non renforcé comparée à celle d'un alliage ferritique Fe-18Cr ODS [Ratti 2009a].

Les matériaux ODS ferritiques/martensitiques sont les alliages de référence pour le gainage avancé des futurs assemblages combustibles des Réacteurs à Neutrons Rapides au sodium (RNR-Na) [Dubuisson 2012].

1.1.1. Elaboration

L'élaboration des matériaux ODS constitue une phase délicate, et le contrôle de leur microstructure à chaque étape de la fabrication est crucial. Comme illustré sur la Figure 1-3, après broyage de la poudre d'alliage maître avec la poudre d'oxydes, le matériau est consolidé à chaud, le plus souvent par filage, puis laminé à froid en plusieurs passes jusqu'à atteindre les dimensions souhaitées. L'opération de laminage consiste à modifier la géométrie d'un tube par déformation plastique en réduisant simultanément le diamètre et/ou l'épaisseur du tube jusqu'à atteindre la géométrie finale. Les passes de laminage induisent une hausse de dureté telle qu'il est recommandé d'intégrer des recuits de restauration au cours de la gamme pour éviter les risques d'endommagement. Par retour d'expérience, le niveau de dureté préconisé pour assurer une gamme de transformation conservative est inférieur à 400 H_{V1} [Parmentier 2002]-[Inoue 2007]-[Inoue 2008]. Par rapport aux alliages de zirconium utilisés dans les réacteurs à eau pressurisée, les alliages ODS présentent une dureté sensiblement plus élevée et une ductilité moindre à température ambiante (*cf.* paragraphe 1.1.3). Les traitements thermiques intermédiaires sont donc beaucoup plus fréquents qu'avec les alliages à base de zirconium.

CONFIDENTIEL

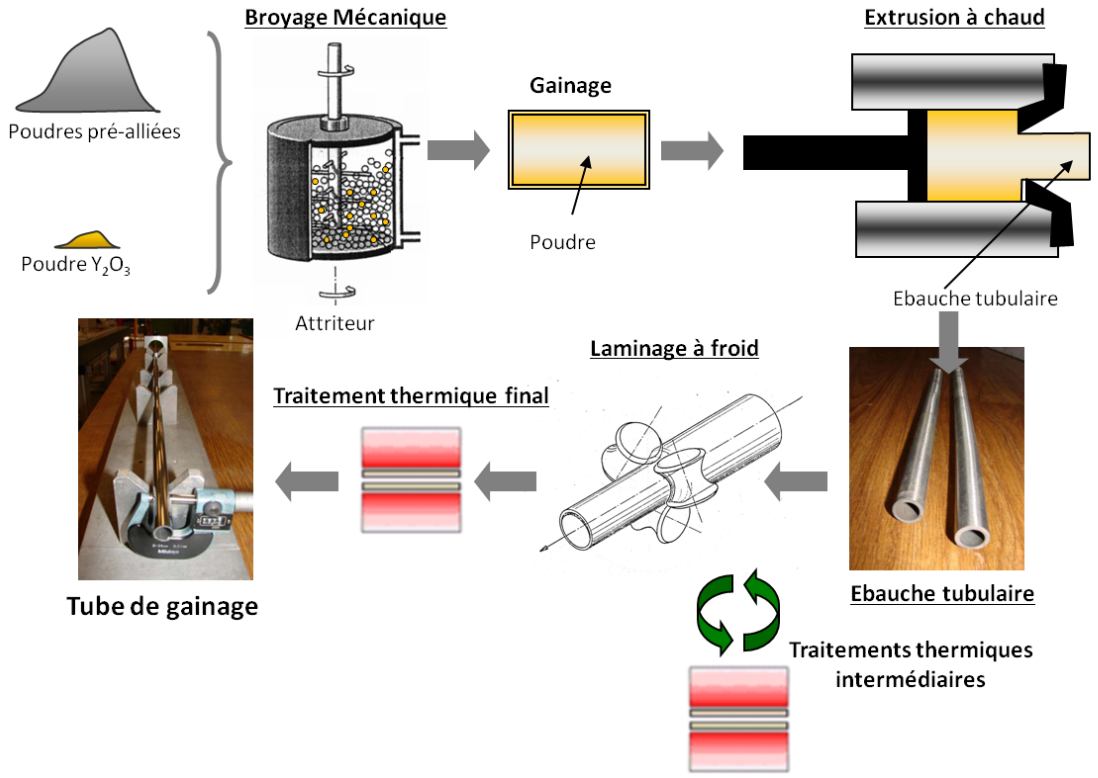


Figure 1-3 : Schéma de la gamme de fabrication de tubes de gainage en matériau ODS.

Le renforcement par une fine dispersion d'oxydes au sein d'une matrice métallique nécessite l'utilisation de procédés d'élaboration spécifiques. En effet, les techniques conventionnelles d'élaboration des métaux de type fusion puis coulée de la nuance permettent une dissolution des éléments d'alliages à haute température et une précipitation des renforts lors d'une étape de recuit à plus basse température. Au contraire, dans le cas des alliages ODS, la grande stabilité en température des renforts introduits empêche leur dissolution à haute température et l'utilisation des procédés conventionnels.

C'est au début des années 1970 que la technique de la **mécano-synthèse** a été le plus développée [Benjamin 1970]. Ce procédé permet le broyage simultané de poudres métalliques pré-alliées et de poudres d'oxydes réfractaires. Lors de cette étape délicate qui conditionne la qualité finale du matériau, les poudres sont tour à tour écrouies, soudées, re-fracturées, re-soudées… sous atmosphère protectrice (argon, hydrogène) par une succession de chocs mécaniques à l'intérieur d'une enceinte remplie de billes ou de boulets. Les oxydes finissent par être dissouts dans la poudre métallique et précipitent sous forme d'oxydes mixtes de type (Y, Ti, O) lors de la consolidation à chaud de la poudre. La mécanosynthèse est la seule technique industrielle permettant d'obtenir une fine dispersion d'oxydes réfractaires répartis de façon homogène dans une matrice base fer.

De nombreuses études ont été menées depuis les années 1990 sur les mécanismes de dissolution et précipitation des oxydes pendant la mécano-synthèse. Sans se vouloir exhaustifs, les paragraphes suivants évoquent quelques unes de ces études.

Au début des années 2000, les équipes japonaises de l'agence *Japan Atomic Energy* (JAEA) ont étudié ces mécanismes, et notamment l'effet de différents éléments d'addition sur la précipitation dans des

CONFIDENTIEL

nuances ODS ferritiques (teneur en chrome de 12%) [Ukai 2002a]. L'addition de niobium et de vanadium ne semble pas avoir d'effet significatif sur la taille des particules. Au contraire, l'ajout de zirconium affine la précipitation : après recuit, la taille des nano-particules est centrée autour de 4 à 6 nm. Ce phénomène est encore plus marqué si l'on ajoute du titane : la précipitation est affinée jusqu'à atteindre 3 à 4 nm de diamètre.

Les équipes américaines du laboratoire d'Oak Ridge (ORNL) ont étudié les mécanismes de dissolution et précipitation des oxydes pendant la mécano-synthèse sur les alliages ODS non commerciaux 12YWT (Fe-12Cr-3W-0,4Ti-0,25Y_2O_3) et 14YWT (Fe-14Cr-3W-0,4Ti-0,3Y_2O_3). Des particules d'oxydes d'yttrium (Y_2O_3) sont broyées pendant plusieurs dizaines d'heures avec une poudre métallique. Les observations en sonde atomique tomographique indiquent une répartition homogène des éléments Y et O à l'issue du broyage pour les deux nuances étudiées (Figure 1-4). Le broyage entraîne une dissolution des particules d'Y_2O_3 [Okuda 1995]-[Larson 2001]-[Cayron 2004]-[Hoelzer 2008].

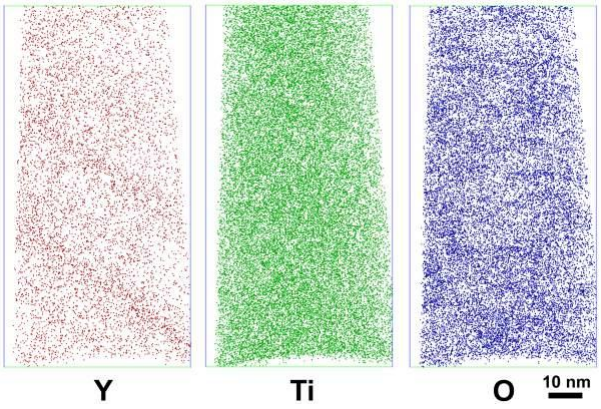


Figure 1-4 : Cartographies en sonde atomique tomographique du 14YWT après broyage [Hoelzer 2008].

Les particules d'oxydes d'yttrium Y_20_3, dissoutes pendant le co-broyage, précipitent sous forme d'oxydes complexes de type (Y, Ti, O) pendant les recuits ultérieurs (Figure 1-5).

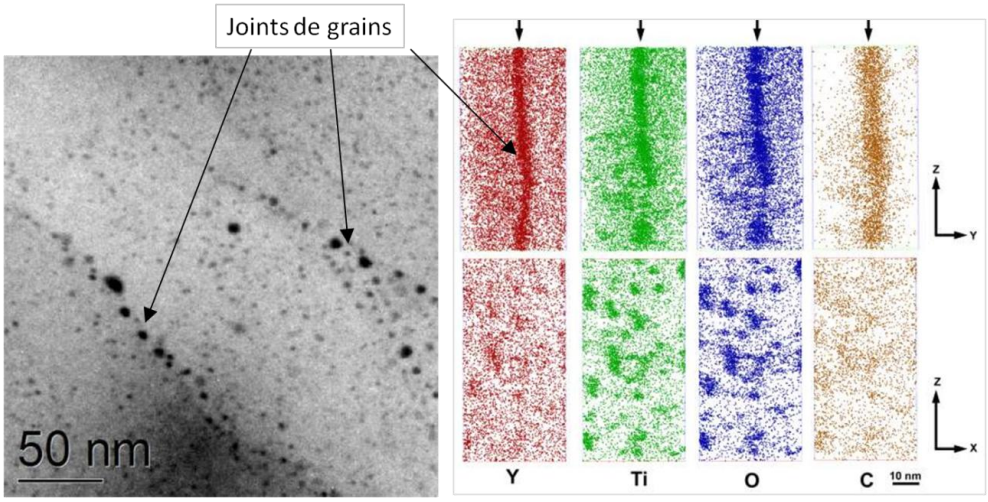


Figure 1-5 : Oxydes aux joints de grains de l'alliage 14YWT après consolidation [Hoelzer 2008].

Ces oxydes complexes présentent une résistance à la coalescence remarquable [Larson 2001]-[Miller 2004]-[Miller 2006].

CONFIDENTIEL

Dans le cadre du programme RNR-Na, de nombreuses études ont été menées au CEA pour comprendre les mécanismes de dissolution et précipitation des nano-phases [Ratti 2009a]-[Brocq 2010]-[Couvrat 2011]. Sur des nuances modèles, avec des fortes teneurs en Y, Ti et O, une étude du suivi en diffraction de rayons X de la quantité d'oxydes en fonction du temps de broyage a permis de mettre en évidence des phénomènes d'amorphisation et de dissolution pendant le broyage [Ratti 2009a]-[Toualbi 2010]-[Toualbi 2011]. M Ratti a montré que l'addition de titane dans la poudre métallique induit un affinement des particules nanométriques de type (Y, Ti, O), du fait de la plus grande résistance à la coalescence des nano-phases riches en Ti (Figure 1-6 et Figure 1-7). La stabilité des nano-particules en température est assurée jusqu'à 1300°C contre 1100°C sans titane [Ratti 2009b].

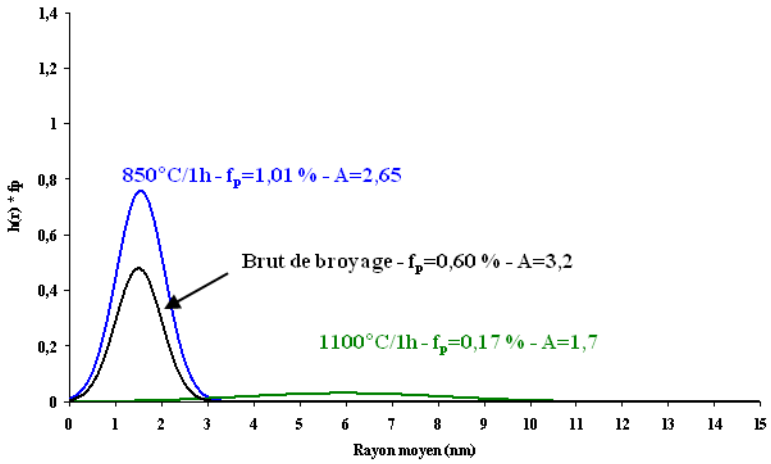


*Figure 1-6 : Distribution de taille des nano-particules après 48h de broyage et différents traitements thermiques : matériaux ODS **sans addition titane** [Ratti 2009a].*

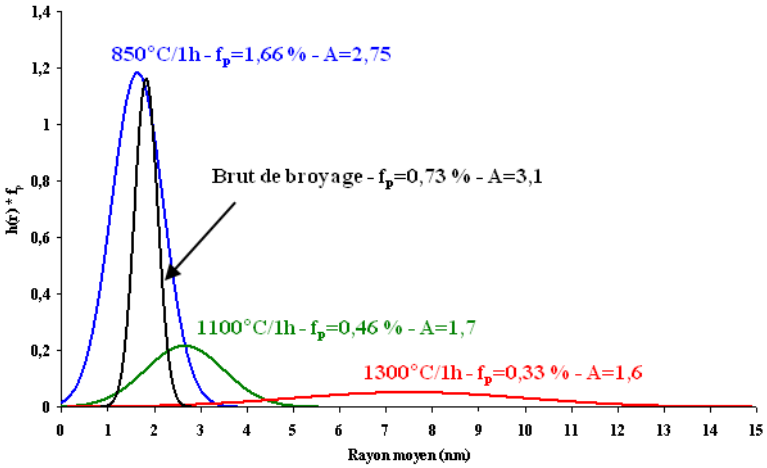


*Figure 1-7 : Distribution de taille des nano-particules après 48h de broyage et différents traitements thermiques : matériaux ODS **avec addition titane** [Ratti 2009a].*

Dans le cadre du programme européen Eurofer, C. Cayron montre que l'impact de la nature chimique des nano-renforts introduits est prépondérant sur les conditions de broyage utilisées [Cayron 2004].

L'ensemble de ces études indique que **la précipitation nanométrique** s'observe **pendant l'étape de consolidation** du matériau et qu'elle est **plus fine en présence de titane**. Toutes les nuances modernes visent donc à obtenir des phases (Y, Ti, O). Cette précipitation nanométrique d'oxydes

CONFIDENTIEL

stables à haute température ne peut être ni dissoute, ni affinée par traitement thermique. Seuls des phénomènes de coalescence sont attendus au cours des gammes de transformation des tubes.

1.1.2. Spécificités microstructurales

Ce paragraphe a pour objectif de donner une vision globale des caractéristiques microstructurales des matériaux ODS consolidés à chaud. Ces produits semi-finis sont le point de départ pour le travail mené sur la transformation à froid.

L'étude d'Eiselt *et al.* permet de comparer deux nuances ODS expérimentales. Une nuance martensitique, broyée et consolidée par compaction isostatique à chaud chez l'industriel autrichien Plansee : il s'agit d'une version nano-renforcée de la nuance européenne Eurofer, de composition nominale Fe-9Cr-1W-0,3Y_2O_3 ; et une nuance ferritique, broyée et consolidée par compaction isostatique à chaud chez l'industriel allemand ZOZ : la composition nominale de cette nuance ODS ferritique est Fe-13Cr-1W-0,3Ti-0,3Y_2O_3 [Eiselt 2009a].

La Figure 1-8 présente les clichés obtenus en Microscopie Electronique en Transmission sur les deux nuances ODS. La nuance martensitique est caractérisée par une microstructure homogène : les grains sont équiaxes et leur taille est comprise entre 2 et 8 µm. Au contraire, la nuance ferritique présente deux régions distinctes en termes de tailles de grains : une zone de grains entre 1 et 8 µm, similaires à ceux de la nuance martensitique ; et une zone de grains nanométriques, dont la taille est comprise entre 20 et 500 nm. La distribution de taille de la nuance ODS ferritique consolidée est bimodale.

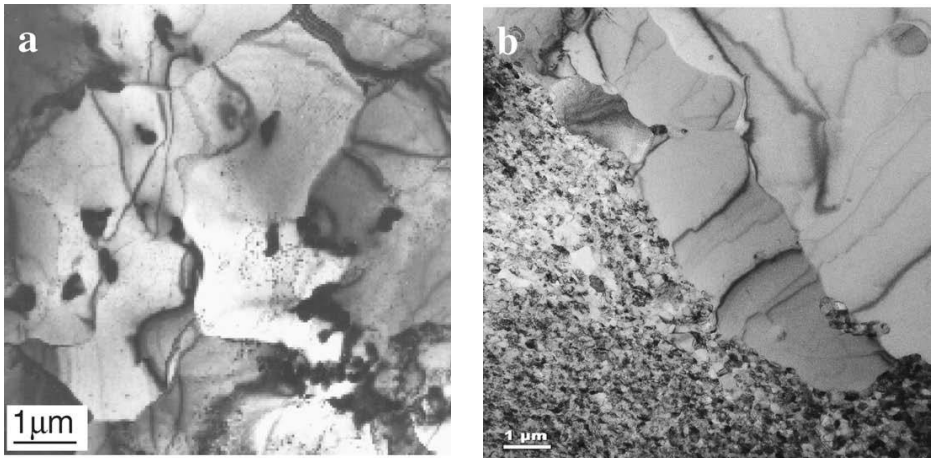


Figure 1-8 : Clichés MET des aciers ODS expérimentaux : a) microstructure de la nuance martensitique Fe-9Cr-1W-0,3Y_2O_3 et b) microstructure de la Fe-13Cr-1W-0,3Ti-0,3Y_2O_3 [Eiselt 2009a].

L'équipe d'Eiselt montre une dépendance entre les paramètres de broyage utilisés et l'étendue de la zone à grains nanométriques dans la nuance ODS ferritique [Eiselt 2009b]. La présence d'une telle zone n'a jamais été observée dans la nuance martensitique Eurofer, quels que soient les paramètres d'élaboration.

Pour la nuance martensitique Eurofer, la dispersion nanométrique est homogène, et la distribution de taille est centrée autour de 12 nm, mais un certain nombre de particules plus grosses, jusqu'à 40 nm, ont été observées (Figure 1-9.a). Pour la nuance ferritique, l'étude de la dispersion nanométrique doit tenir compte de la morphologie bimodale des grains. Dans la zone à grains fins, les nano-particules observées sont réparties de façon homogène, principalement à proximité des

CONFIDENTIEL

joints de grains. Les tailles sont légèrement plus fines, avec une distribution autour de deux pics, à 6 et 16 nm. Des particules bien plus grosses, jusqu'à 40 nm, ont aussi été observées (Figure 1-9.b).

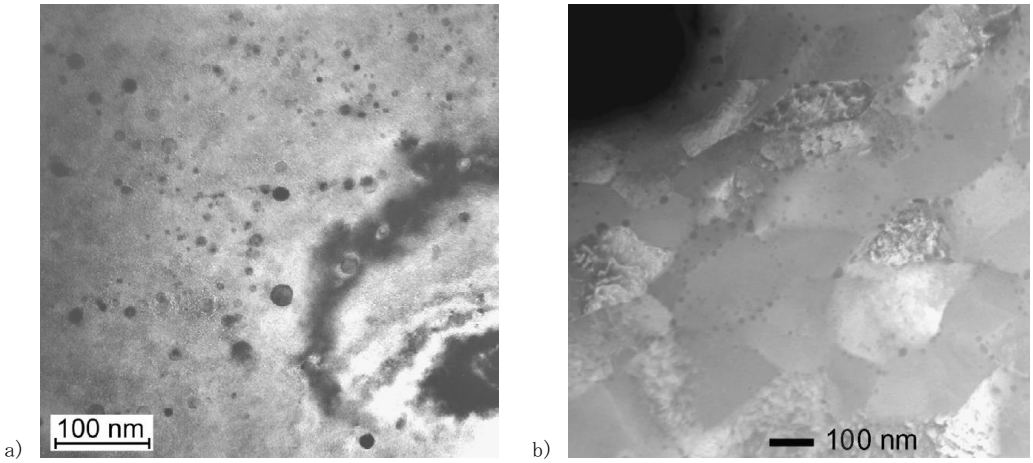


Figure 1-9 : Clichés MET des aciers ODS expérimentaux : a) nanostructure de la nuance martensitique Fe-9Cr-1W-0,3Y_2O_3 et b) nanostructure de la nuance ferritique Fe-13Cr-1W-0,3Ti-0,3Y_2O_3 [Eiselt 2009a].

La Figure 1-10 montre un cliché réalisé sur la nuance ferritique, à l'interface de la zone à grains fins et de la zone micrométrique. Les grains micrométriques présentent, en grande densité, une distribution homogène de particules extrêmement fines, dont la taille est de l'ordre de 3 à 4 nm. Tout comme la microstructure, la nanostructure est bimodale dans la nuance ODS ferritique.

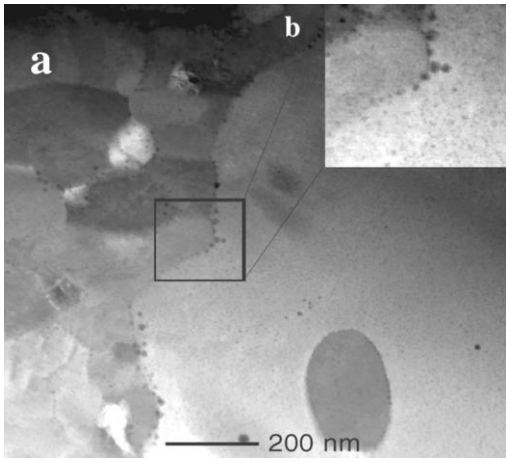


Figure 1-10 : Cliché MET de la nuance ferritique Fe-13Cr-1W-0,3Ti-0,3Y_2O_3 : a) frontière entre les zones micro et nanométriques et b) zoom à l'interface [Eiselt 2009a].

Pour les deux nuances ODS, les particules sont localisées à la fois au sein des grains et à proximité des joints de grains.

Au CEA, plusieurs nuances ODS ferritiques et martensitiques ont été étudiées en détails dans le cadre des thèses de H. Réglé, V. Lambard, M. Ratti, M. Couvrat, M. Praud et A. Steckmeyer. Toutes ces nuances ODS ont subi une étape de compaction et de consolidation à chaud par filage.

Les paragraphes suivants présentent les résultats microstructuraux obtenus sur la nuance ODS ferritique étudiée par M. Praud et A. Steckmeyer (Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y_2O_3 *code SRMA J05*). Ces

CONFIDENTIEL

résultats illustrent d'un point de vue plus général les microstructures spécifiques des nuances ODS ferritiques filées à chaud.

La morphologie des grains, caractérisée au MET, montre des grains allongés le long de la direction d'extrusion et relativement équiaxes dans la section transverse (Figure 1-11). La longueur moyenne des grains est 1,2 µm pour une largeur de l'ordre de 550 nm : le facteur de forme est autour de 2,5.

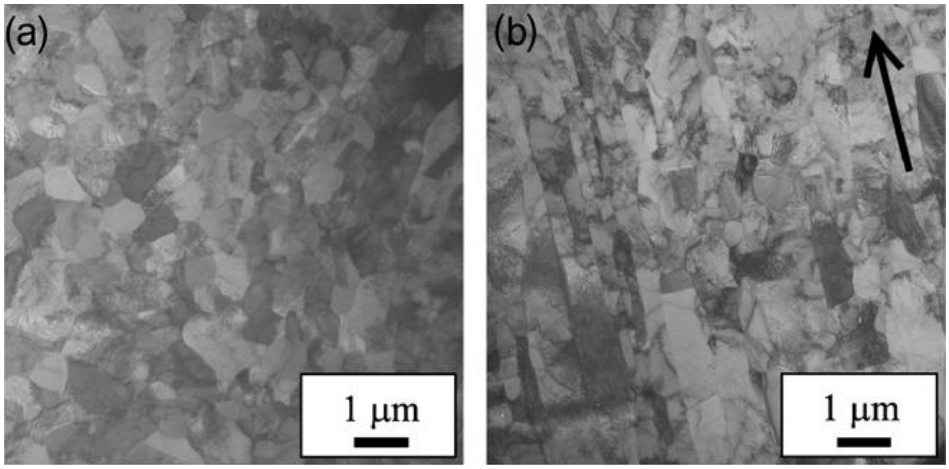


Figure 1-11 : Clichés MET de la nuance ODS ferritique Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y_2O_3 J05 : a) coupe transversale (plan DN, DR), et b) coupe longitudinale (plan DL, DR) [Steckmeyer 2010]-[Praud 2012].

La taille moyenne des nano-particules observées au MET est de 2,3 nm. De plus grosses particules, alignées le long de la direction d'extrusion, sont détectées : leur taille est de l'ordre de la centaine de nanomètres, les plus grosses pouvant aller jusqu'au micron.

La détermination de la texture cristallographique révèle une texture prononcée de type fibre-α, c'est-à-dire une orientation cristallographique des grains telle que la direction <110> soit préférentiellement parallèle à la direction de filage.

La comparaison avec les analyses microstructurales des autres nuances ODS ferritiques extrudées à chaud sous forme de barres révèle de fortes similitudes : anisotropie morphologique, fine dispersion d'oxydes, texture cristallographique de type fibre-α marquée. Au contraire, les nuances ODS martensitiques présentent après filage une microstructure isotrope, liée à la transformation de phases (*cf.* chapitre 4).

1.1.3. Comportement mécanique

L'intérêt majeur du renforcement nanométrique des matériaux ODS réside dans l'augmentation considérable de la résistance au fluage, par rapport aux aciers ferritiques/martensitiques conventionnels. Comme l'illustre la Figure 1-2, la durée de vie et la limitation de la déformation à rupture sont sensiblement améliorées par la présence de la dispersion nanométrique d'oxydes stables à haute température. Par contre, les matériaux ODS ne présentent pas de domaine de fluage tertiaire.

Une étude américaine permet de comparer les propriétés de traction de deux nuances ODS expérimentales : une nuance martensitique, il s'agit de la version nano-renforcée de la nuance européenne Eurofer, de composition nominale Fe-9Cr-1W-0,3Y_2O_3 ; et une nuance ferritique 14YWT,

CONFIDENTIEL

de composition nominale Fe-14Cr-3W-0,4Ti-0,3Y_2O_3. Ces deux nuances ODS sont comparées à leurs équivalents non renforcés, respectivement nommés Eurofer 97 et 14WT [McClintock 2009].

Les deux nuances ODS présentent des résistances significativement plus élevées (Figure 1-12), induites par le renforcement des nano-particules d'oxydes de titane et d'yttrium. La nuance ferritique non renforcée 14WT est caractérisée par des résistances supérieures à celles de l'Eurofer 97 : ce comportement est attribué à la présence d'oxydes de titane de quelques dizaines de nanomètres, formés suite au broyage mécanique et à l'extrusion. L'allongement uniforme est bien plus faible pour les deux nuances nano-renforcées : à température ambiante, la nuance martensitique présente seulement près de 4% d'allongement, et la nuance ferritique moins de 1% (Figure 1-12).

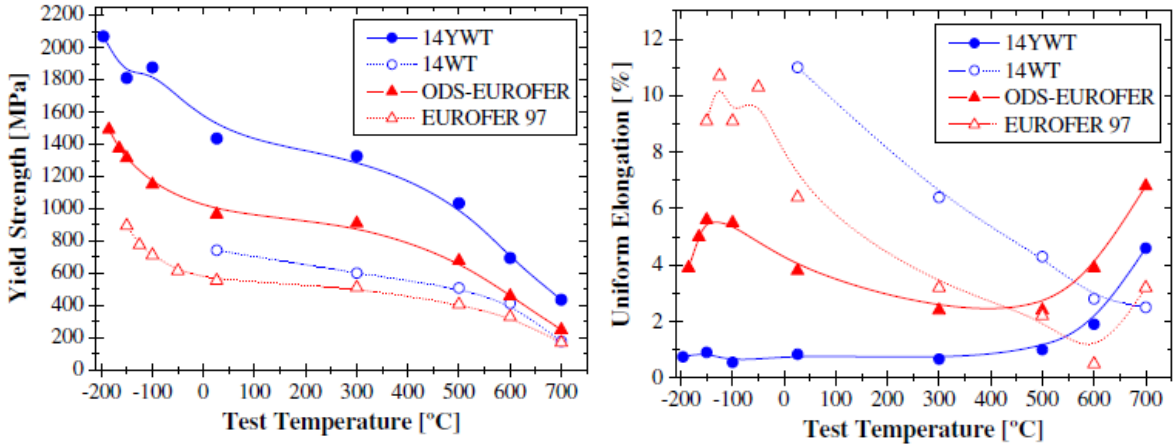


Figure 1-12 : Comparaison des propriétés en traction d'aciers ODS expérimentaux ferritique et martensitique et de leurs équivalents non renforcés (limite d'élasticité et allongement uniforme) [McClintock 2009].

De nombreuses équipes ont détaillé les propriétés de nuances ODS, en lien avec une analyse de la microstructure et avec l'évolution du comportement sous irradiation. On peut citer l'équipe allemande de Lindau qui a travaillé sur l'ODS-Eurofer [Lindau 2002], l'équipe américaine de Nanstad qui a poursuivi la caractérisation de la nuance ODS ferritique 14YWT [Nanstad 2009], et celle de Klueh qui a étudié le comportement au fluage de différentes nuances ODS ferritiques [Klueh 2005]. Les équipes japonaises de JAEA ont cherché à déterminer les teneurs en oxygène et en titane optimales vis-à-vis de la résistance en fluage d'un acier ODS martensitique [Ohtsuka 2004].

Les résultats de ces différentes études mettent en évidence les spécificités du comportement mécanique des matériaux ODS consolidés et une partie de l'origine des difficultés de mise en forme rencontrées :

- les hautes caractéristiques mécaniques impliquent des efforts importants sur l'outillage et le matériau lors de la mise en forme ;
- la faible valeur d'allongement réparti à température ambiante indique une faible capacité du matériau à être déformé avant endommagement ;
- la consolidation limitée est le signe d'un matériau qui résiste mal à des instabilités plastiques pendant la déformation, ce qui peut mener rapidement à un endommagement du matériau.

CONFIDENTIEL

En conclusion, le renforcement résultant de la présence des nano-renforts confère aux matériaux ODS leurs propriétés mécaniques caractéristiques dès l'étape de consolidation à chaud, ce qui conduit à des **problématiques de mise en forme à froid spécifiques**.

1.2. Mise en forme à froid

Après consolidation à chaud, l'ébauche tubulaire ODS doit être transformée pour atteindre la géométrie finale du tube de gainage. Plusieurs procédés de mise en forme à froid ont été étudiés.

Les équipes belges de SCK-CEN ont été les premières à proposer un matériau ODS à base fer, dès 1967 [Bremaecker 2012]. Les premiers tubes ODS ferritiques ont été mis en forme à froid par étirage. La gamme de transformation est constituée de passes d'étirage à très faibles taux de réduction (~5%-10%) entrecoupées de traitements thermiques de détensionnement très fréquents. Les recuits sont réalisés à 1050°C dans une atmosphère de gaz neutre, toutes les 2 à 5 passes. Une optimisation des traitements thermiques est proposée, qui consiste à utiliser un four à induction permettant l'obtention d'une structure totalement recristallisée à grains fins.

A la fin des années 1980, le transfert vers une production industrielle est réalisé via la construction de l'usine Dour Metal. La gamme de transformation industrielle est similaire : les taux de réduction sont de l'ordre de 10%, les traitements thermiques intermédiaires sont réalisés à 1050°C toutes les 4 passes d'étirage. Une succession de près de 30 passes d'étirage est nécessaire pour atteindre la géométrie finale. De plus, de nombreux défauts (fissures, porosités) sont détectés et le rendement est faible, avec une forte proportion de tubes fissurés pendant les passes d'étirage (efficacité totale de 60%) [Kazimierzak 2012].

Au début des années 2000, les équipes de Westinghouse Company ont étudié la mise en forme à froid de la nuance ODS ferritique industrielle MA957 par martelage et étirage [Hamilton 2000]. Les différentes gammes proposées sont constituées de passes à faible taux de réduction (de l'ordre de 15%), fréquemment entrecoupées de traitements thermiques de détensionnement.

Le procédé de martelage se révèle plus favorable à la transformation de la nuance ODS ferritique. Les fissures sont peu fréquentes et les traitements thermiques peuvent être réalisés à plus basse température (entre 825°C et 875°C). La mise en forme par étirage est plus complexe. Les traitements thermiques à des températures inférieures à 1000°C ne sont pas suffisants pour détensionner le tube étiré : des fissures sont fréquemment observées.

Hamilton préconise une mise en forme à froid dans un domaine permettant d'éviter à la fois l'apparition de fissures et la recristallisation du matériau. Ces recommandations, qui concernent à la fois les taux de réduction et les températures des traitements thermiques, sont illustrés sur la Figure 1-13.

CONFIDENTIEL

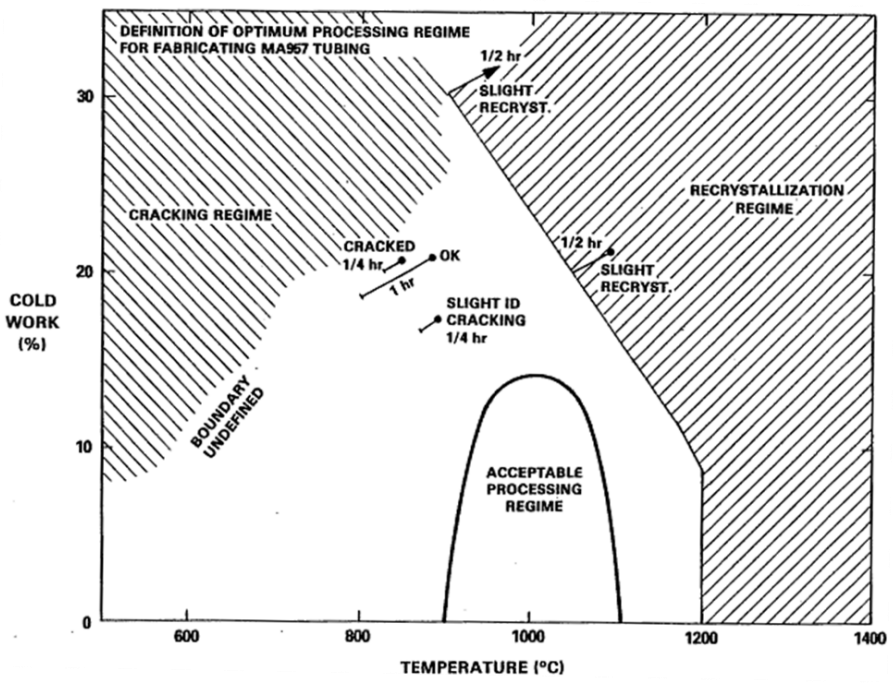


Figure 1-13 : Définition d'un domaine de transformation à froid optimisé pour la fabrication de tubes MA957 [Hamilton 2000].

A la même époque, les équipes du CEA s'orientent vers le procédé de laminage à pas de pèlerin [Parmentier 2001]. Une étude proposant une comparaison des procédés d'étirage et de laminage a abouti à la mise en forme à froid de deux nuances ODS : une nuance ferritique (Fe-12Cr-1,5W-0,26Ti-0,02C-0,22Y_2O_3) et une nuance martensitique (Fe-8,5Cr-1Mo-0,5Ni-0,1C-0,25Y_2O_3).

La mise en forme à froid par étirage s'est révélée très complexe. Dès la première passe d'étirage, de nombreuses fissures apparaissent et mènent à la rupture du matériau en deuxième passe. Ce comportement est observé pour les deux nuances, même pour des taux de réduction très faible (< 10%). Le procédé de laminage HPTR s'est avéré bien plus conservatif, avec des taux de réduction cumulés pouvant aller jusqu'à 70% sans apparition de fissures pour la nuance martensitique.

La recherche du maximum d'écrouissage acceptable pour chacune des nuances a montré une déformabilité à froid bien plus importante pour la nuance martensitique. Les traitements thermiques intermédiaires peuvent être effectués à basse température pour la nuance martensitique, alors qu'une température de plus de 1150°C (voire 1250°C) a été nécessaire pour détensionner la nuance ferritique.

La déformation par étirage a donc été abandonnée et les principales équipes qui ont continué de travailler sur la déformation de tubes ODS l'on fait sur des laminoirs à pas de pèlerin : laminage de type HPTR au CEA [Parmentier 2002] (*cf.* Annexe 1) et de type VMR (Vertikaler Massenausgleich Ringwalzei) pour les équipes japonaises de JAEA [Inoue 2008].

Comme nous l'avons vu précédemment, deux types de nuances d'alliages ODS sont étudiés : les nuances martensitiques, dont le pourcentage de chrome est généralement autour de 9% ; et les nuances ferritiques, dont la teneur en chrome est plus élevée, et peut varier entre 12% et 20% massique. Les nuances dont la teneur en chrome est faible présentent généralement au chauffage

CONFIDENTIEL

une transformation de phase entre le domaine ferritique α et le domaine austénitique γ (Figure 1-14). Si ces aciers sont refroidis rapidement depuis le domaine austénitique, l'état métallurgique obtenu sera martensitique. Au contraire, s'ils sont refroidis lentement, l'état métallurgique obtenu sera ferritique. Cependant, pour simplifier, ces nuances seront appelées nuances martensitiques. Les alliages dont le pourcentage de chrome est supérieur à 12% ne présentent pas de transformation de phase et restent donc à l'état ferritique pour toute la gamme de température (Figure 1-14). Ces nuances à fort taux en chrome seront donc appelées nuances ferritiques.

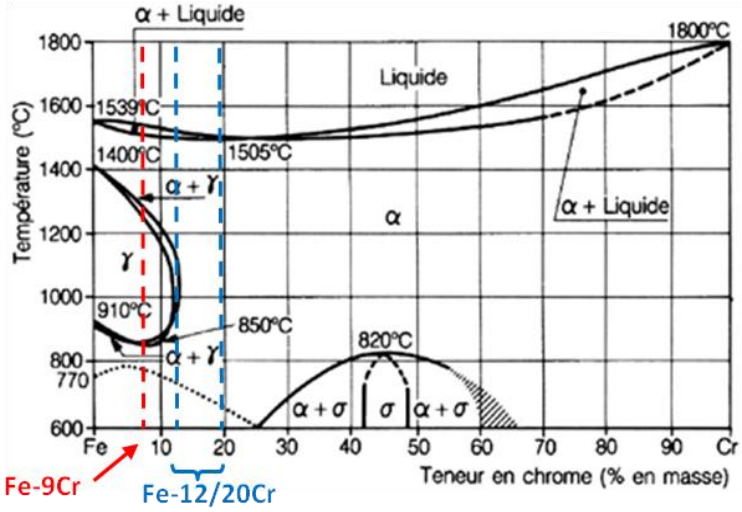


Figure 1-14 : Diagramme Fer-Chrome.

La gamme de mise en forme à appliquer dépend à la fois du type de nuance considérée et des propriétés du semi-produit obtenu après consolidation. Ainsi pour chaque production, il faut évaluer la qualité de l'ébauche, estimer ses propriétés mécaniques et adapter la gamme de fabrication.

Comme les transformations à froid par étirage ont été abandonnées, l'objectif des paragraphes suivants est de présenter les principaux travaux publiés qui décrivent les gammes de fabrication déjà considérées pour la mise en forme à froid de tubes en matériau ODS par laminage à pas de pèlerin. Deux types de nuances étant envisagées (martensitique et ferritique), il s'agit aussi de mettre en avant les différentes solutions envisagées dans la littérature pour chaque famille de nuance.

1.2.1. Nuances ODS martensitiques

Les nuances martensitiques présentent une transformation de phase ferrite α/austénite γ au chauffage vers 800-900°C. De premières études, réalisées au milieu des années 1990 au CEA, ont montré que pour les alliages ODS, seule une vitesse de refroidissement très rapide, plus de dix fois supérieure à la vitesse critique de formation de martensite dans les nuances conventionnelles, permet d'obtenir un état totalement martensitique lors du refroidissement depuis le domaine austénitique.

A titre d'exemple, la Figure 1-15 montre le diagramme de Transformation en Refroidissement Continu (TRC) déterminé par dilatométrie pour une nuance ODS martensitique de composition chimique Fe-9Cr-2W-0,12C-0,24Y_2O_3. La vitesse critique de trempe obtenue est de l'ordre de 1000°C/h [Houze 1999].

CONFIDENTIEL

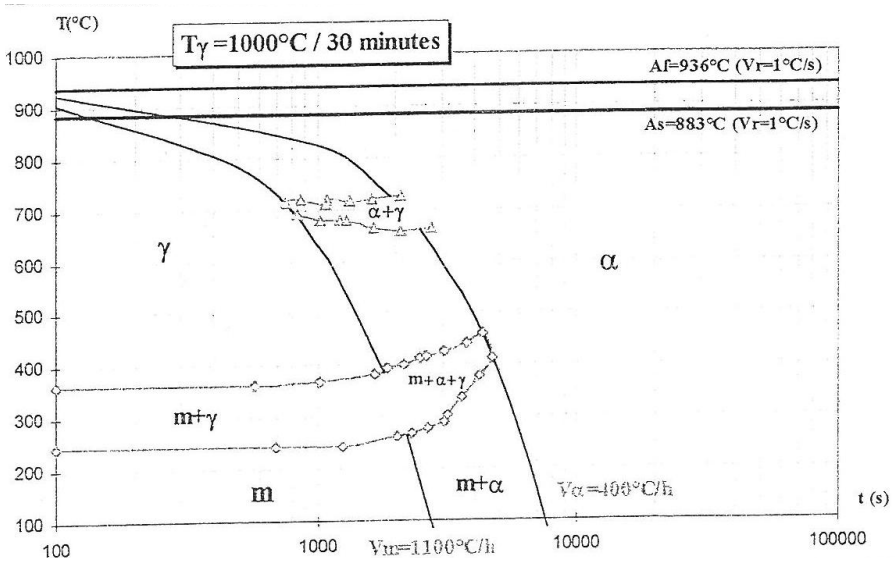


Figure 1-15 : Diagramme TRC de la nuance ODS martensitique Fe-9Cr-2W-0,12C-0,24Y_2O_3 austénitisée à 1000°C pendant 30 minutes [Houze 1999].

Il a été montré que pour ce type de nuance, le paramètre du premier ordre qui gouverne les vitesses critiques de trempe de la martensite et de la ferrite est en fait la taille du grain austénitique. L'étape de germination de la ferrite, qui se fait préférentiellement aux joints de grains triples, gouverne la cinétique de formation de la ferrite [Brachet 1999]. Sur la Figure 1-16, établie en prenant les résultats obtenus sur une quinzaine de nuances martensitiques (teneurs en chrome comprises entre 8 et 12%), les vitesses critiques obtenues pour les alliages ODS sont très supérieures à celles obtenues pour les aciers conventionnels [Petit 2005].

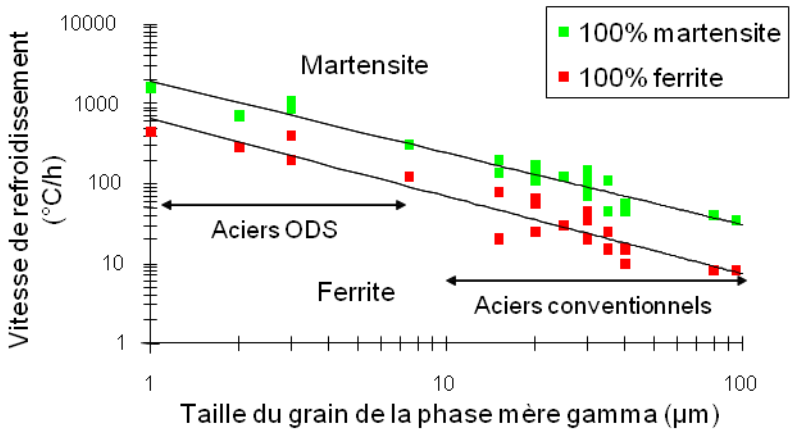


Figure 1-16 : Valeurs critiques des vitesses de refroidissement en fonction de la taille du grain austénitique [Brachet 1999]-[Petit 2005].

Les oxydes d'yttrium dispersés dans la matrice bloquent la croissance des grains, conduisant à des grains austénitiques de taille micrométrique. La vitesse critique de trempe permettant la formation de martensite étant directement liée à la taille des grains dans le domaine austénitique, il n'est donc pas surprenant d'obtenir des vitesses critiques de trempe très importantes.

CONFIDENTIEL

De nombreuses études portent sur l'évolution des températures de transition de phases en fonction des éléments d'alliage, et de la quantité et de la nature des nano-renforts introduits dans les nuances ODS martensitiques [Alamo 1998]-[Danon 2002]-[Lindau 2002]-[Cayron 2004]-[Ohtsuka 2004].

Dans le cadre de sa thèse, V. Lambard propose une optimisation des traitements thermiques permettant de maîtriser la taille des grains et l'isotropie de la microstructure [Lambard 2000]. Un refroidissement très lent (de l'ordre de 5°C/h) réalisé depuis le domaine austénitique permet de provoquer une croissance des grains ferritiques, qui passent d'une taille d'environ 3 µm à presque 10 µm. L'obtention de cette microstructure ferritique à gros grains permet d'augmenter la taille des grains austénitiques lors des recuits d'austénitisation ultérieurs, et d'augmenter la longueur des lattes de martensite obtenues après une trempe, induisant une amélioration probable des propriétés de fluage. L'effet d'un cyclage thermique constitué de recuits réalisés alternativement entre les domaines austénitique et ferritique a été étudié, afin de déterminer l'impact du cumul de refroidissements très lents depuis le domaine austénitique. La taille des grains n'augmente pas de manière aussi significative que précédemment [Lambard 2000].

1.2.1.1. Gammes de transformation à froid

Au début des années 2000, l'équipe japonaise d'Ukai a développé une nuance martensitique ODS, de composition chimique Fe-9Cr-2W-0,12C-0,02Ni-0,2Ti-0,35Y_2O_3 [Ukai 2002b]. La vitesse critique de formation de martensite est de l'ordre de 8000°C/h.

En se basant sur les données issues du diagramme TRC de leur nuance ODS, les japonais ont pu choisir les températures des traitements thermiques de restauration à intercaler entre les passes de laminage, ainsi que les vitesses de refroidissement. L'ébauche tubulaire est mise en forme à l'état ferritique. Cet état métallurgique, qui présente une dureté plus faible que l'état martensitique, permet de minimiser les risques d'apparition de fissures pendant la mise en forme à froid.

La gamme de mise en forme japonaise est constituée de quatre passes de laminage avec un taux de réduction de section de l'ordre de 45%. La transformation de phase ferrite α/austénite γ est privilégiée pour restaurer le tube : les traitements thermiques intermédiaires consistent donc en une austénitisation à 1050°C pendant 30 minutes suivie d'un refroidissement lent, de l'ordre de 150°C/h, pour permettre la formation de la phase ferritique. La dureté du tube est ainsi considérablement réduite. Lorsque la géométrie finale du tube est atteinte, une austénitisation d'une heure à 1050°C, suivie d'une trempe à l'air et d'un revenu à 800°C pendant une heure, est réalisée, dans le but de détruire la structure allongée des grains, induite par le laminage, grâce à un passage dans le domaine austénitique [Ukai 2002b].

Cette nuance ODS martensitique japonaise présente des propriétés mécaniques améliorées, notamment en résistance à la rupture en traction et en fluage. Cette amélioration est principalement attribuée à l'augmentation de la teneur en titane qui permet une réduction de la taille des nano-renforts. D'après Inoue, cet alliage Fe-9Cr-2W-0,12C-0,02Ni-0,2Ti-0,35Y_2O_3 constitue la nuance ODS martensitique de référence, et le candidat favori pour le gainage des réacteurs de quatrième génération refroidis au sodium pour les équipes japonaises de JAEA [Inoue 2008].

En parallèle à cette étude, une collaboration entre une équipe française du CEA et une équipe japonaise de l'institut JNC (*Japan Nuclear Cycle development institute*) a permis de proposer deux

CONFIDENTIEL

gammes de transformation, à partir de la même ébauche tubulaire filée, pour un tube de gainage dans une nuance ODS martensitique de composition Fe-9Cr-2W-0,1C-0,1Ti-0,25Y_2O_3 [Ukai 2004].

Comme précédemment, l'équipe japonaise utilise la transformation de phase ferrite α/austénite γ pour restaurer le tube pendant les traitements thermiques intermédiaires. La gamme de mise en forme japonaise est constituée de passes de laminage avec un taux de réduction de l'ordre de 20%. Toutes les 3 ou 4 passes, le laminage est entrecoupé de traitements thermiques intermédiaires de 1h à 1050°C, qui permettent une réduction de la dureté d'environ 50 H_{V1}.

L'équipe du CEA a choisi de réaliser un détensionnement dans le haut du domaine ferritique : les traitements thermiques intermédiaires, effectués toutes les 2 passes de laminage, sont réalisés à 800°C pendant 2h. La réduction de la dureté, de l'ordre de 20 H_{V1}, est plus faible que suite aux traitements thermiques japonais. Les taux de réduction de section sont plus importants, compris entre 20% et 30%.

Dans les deux cas, ces traitements thermiques intermédiaires sont suivis de refroidissements lents (vitesse de refroidissement de 100°C/h) qui conduisent à une structure entièrement ferritique, permettant de minimiser les risques d'apparition de fissures pendant la mise en forme à froid.

L'équipe japonaise a choisi un traitement thermique final d'homogénéisation à 1050°C pendant 2 minutes, suivi d'un refroidissement rapide à l'air et d'un traitement de revenu à 750°C pendant 1h, pour obtenir une structure finale martensitique revenue. L'équipe française a opté pour un traitement thermique final d'homogénéisation à 1100°C pendant 15 minutes, suivi d'un refroidissement rapide à l'air et d'un traitement de revenu à 750°C pendant 1h de sorte à obtenir une structure finale martensitique revenue.

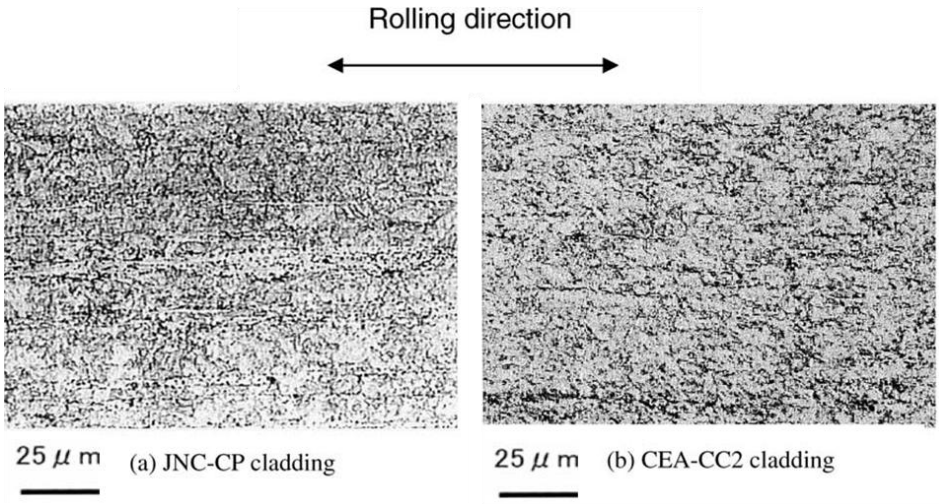


Figure 1-17 : Micrographies optiques des tubes de gainage de la nuance ODS martensitique Fe-9Cr-2W-0,1C-0,1Ti-0,25Y_2O_3 : a) tube issu de la gamme JNC, et b) tube issu de la gamme CEA (coupes longitudinales) [Ukai 2004].

Les micrographies optiques dans le sens longitudinal montrent des grains relativement équiaxes après le traitement thermique final (Figure 1-17). Malgré la résolution de ces micrographies optiques, qui n'est visiblement pas suffisante pour révéler les joints de grains, il semble que le tube japonais présente une orientation morphologique légèrement plus marquée, qui pourrait provenir de la

CONFIDENTIEL

présence de ferrite-δ résiduelle, formée au moment de l'extrusion à chaud et qui serait conservée tout au long de la gamme de transformation.

Des mesures de texture cristallographique, effectuées sur l'ébauche tubulaire brute de filage et sur le tube CEA aux dimensions finales, ont montré une relative isotropie cristallographique du tube, confirmée par les résultats des essais mécaniques qui donnent des valeurs de limite d'élasticité du même ordre de grandeur dans les directions orthoradiale et longitudinale. Les tubes en acier ODS martensitique ainsi obtenus présentent une limite d'élasticité comprise entre 900 MPa et 1100 MPa à température ambiante [Ukai 2004].

1.2.2. Nuances ODS ferritiques

Ces nuances contiennent des teneurs plus élevées en chrome qui assurent une meilleure résistance à la corrosion. Cependant, contrairement aux nuances martensitiques présentées dans le paragraphe précédent, les nuances ferritiques ne présentent aucune transformation de phase : la matrice est ferritique pour toute la gamme de température. L'anisotropie de la microstructure due au processus de fabrication ne peut donc pas être atténuée par un passage en phase austénitique comme dans le cas des nuances ODS martensitiques.

Les procédés de filage et de laminage induisent une texture cristallographique et morphologique prononcée et donc une anisotropie des propriétés mécaniques du tube, notamment dans le cas de nuances ferritiques à grains fins (*cf.* paragraphe 1.1.2 et Figure 1-18) [Carlan 2009]-[Inoue 2007]. Cette anisotropie est défavorable vis-à-vis de la résistance en fluage dans la direction orthoradiale, qui est la direction la plus sollicitée. Les équipes étudiant la transformation à froid des tubes de gainage en alliage ODS cherchent donc à limiter l'anisotropie du tube final lors des étapes de mise en forme.

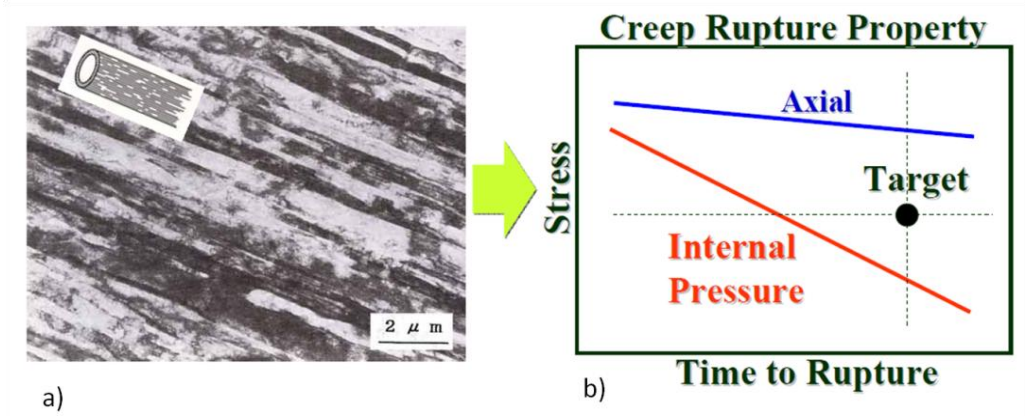


Figure 1-18 : Schéma illustrant a) l'anisotropie morphologique d'un tube ODS ferritique à grains fins, b) l'anisotropie des propriétés en fluage d'un tube ODS ferritique à grains fins [Inoue 2007].

Pour limiter l'anisotropie des nuances ferritiques, on peut envisager un traitement thermique de recristallisation. Dans un premier temps, le travail mené sur la mise en forme à froid de nuances ODS ferritiques est décrit à travers la présentation de deux études. Dans un deuxième temps, un paragraphe indépendant présentera les aspects généraux du mécanisme de recristallisation, avant de détailler les études portant sur la recristallisation de matériaux nano-renforcés et l'impact des procédés de mise en forme.

CONFIDENTIEL

1.2.2.1. Gammes de transformation à froid

Les données disponibles dans la littérature indiquent que deux approches principales dominent. La première approche est issue du fruit d'une collaboration franco-japonaise entre le CEA et l'institut japonais JNC (*Japan Nuclear Cycle development institute*) au début des années 2000 [Alamo 2001].

La nuance ODS ferritique mise en forme présente une teneur en chrome relativement faible (composition nominale : Fe-12Cr-1,5W-0,25Ti-0,2Y_2O_3). La gamme de transformation choisie par l'équipe franco-japonaise débute par un recuit de l'ébauche à haute température : 1250°C pendant 40 minutes. Le niveau de dureté à l'issue du recuit est de l'ordre de 350 H_{V1}. Les traitements thermiques intermédiaires sont réalisés à 1250°C pendant 1 heure pour les quatre premiers, puis à 1150°C pendant 2 heures en fin de gamme. La baisse de dureté induite par les traitements thermiques intermédiaires est de l'ordre de 50 H_{V1}. Malgré ces recuits à très haute température, les niveaux de dureté restent élevés tout au long de la gamme, compris entre 340 H_{V1} et 410 H_{V1} : il n'y a vraisemblablement pas eu de recristallisation du tube. La restauration de la microstructure est limitée. Pour éviter les risques de fissuration, les taux de réduction de section appliqués sont modérés, entre 20 et 30% de réduction cumulée entre chaque recuit de détensionnement.

La microstructure du tube final est hétérogène, caractérisée par des grains fins (diamètre de l'ordre du micron), allongés dans le sens du laminage et des grains plus gros, probablement issus de recristallisations partielles provoquées au cours des traitements thermiques intermédiaires (Figure 1-19).

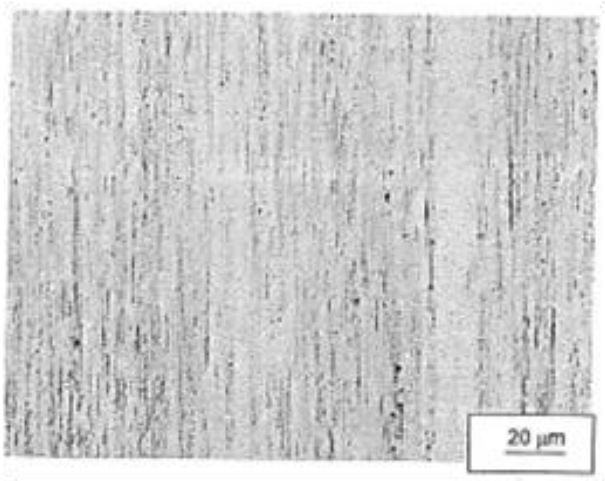


Figure 1-19 : Micrographie optique du tube de gainage de la nuance ODS ferritique Fe-12Cr-1,5W-0,25Ti-0,2Y_2O_3 (coupe longitudinale) [Alamo 2001].

Il n'a pas été possible de réaliser un traitement thermique de recristallisation en fin de gamme, qui aurait permis l'homogénéisation de la microstructure, même lorsque le tube a été recuit à très haute température (jusqu'à 1400°C).

CONFIDENTIEL

L'approche que les japonais de l'agence JAEA ont choisi de développer consiste à contrôler la microstructure en se servant de recuits de recristallisation. La recristallisation, c'est-à-dire le phénomène de germination puis croissance des germes (nouveaux grains), induit une réelle réinitialisation de la microstructure, ce qui présente à la fois l'avantage de restaurer la microstructure, et donc d'abaisser le niveau de dureté, mais aussi, si la recristallisation est isotrope, de s'affranchir de textures morphologique et cristallographique induites par les procédés de filage et de laminage. La nuance ODS ferritique étudiée par les japonais présente une composition chimique tout à fait similaire à la nuance de l'étude précédente [Alamo 2001], puisque la composition nominale est Fe-12Cr-1,5W-0,26Ti-0,22Y_2O_3 [Narita 2004].

Malgré des compositions chimiques très proches, les deux tubes ne présentent pas du tout le même comportement vis-à-vis de la recristallisation. La nuance JAEA recristallise à relativement basse température, à 1150°C (~0,75T_{fusion}). En comparaison la nuance JNC/CEA ne recristallise que partiellement, même à 1400°C (~0,9T_{fusion}) [Alamo 2001]. De la même manière, les autres nuances ODS ferritiques connues recristallisent à une température de l'ordre de 0,9T_{fusion} [Réglé 1994].

De plus, Narita *et al.* indiquent que, pour leur nuance ODS ferritique, lorsque la recristallisation est provoquée pendant un traitement thermique intermédiaire, il n'est pas possible d'obtenir à nouveau une recristallisation lors de recuits ultérieurs. En effet, contrairement aux conclusions de l'étude de Réglé, ils avancent que la recristallisation d'un métal cubique centré est favorisée par la présence d'une forte texture cristallographique de type fibre-α, c'est-à-dire un alignement des axes cristallographiques <110> des grains parallèlement à la direction de laminage. Or, si le phénomène de recristallisation est provoqué pendant un traitement thermique intermédiaire, alors la texture cristallographique de déformation {111} <110> diminue fortement. La recristallisation ne peut plus être déclenchée lors d'un recuit ultérieur, même si le tube a subi de nouvelles passes de laminage [Narita 2004].

La problématique de mise en forme est alors très différente. L'équipe japonaise a cherché à conserver les avantages liés à un recuit de recristallisation pour homogénéiser la microstructure en fin de gamme : ils décident de provoquer la recristallisation au moment du traitement thermique final ; autrement dit, ils décident d'éviter toute recristallisation prématurée lors d'un des traitements thermiques intermédiaires, nécessaires pour détensionner le tube. En conséquence, la détermination des conditions de détensionnement est plus complexe : les recuits intermédiaires doivent être effectués à la fois à une température suffisamment haute pour détensionner au moins en partie le tube entre les passes de laminage, et à une température suffisamment basse pour éviter toute recristallisation prématurée.

Les traitements thermiques conventionnels utilisés pour restaurer le tube ne suffisent pas à atteindre une valeur de dureté suffisamment basse tout en évitant la recristallisation (Figure 1-20). L'équipe japonaise propose alors, dans un brevet déposé par Kaito *et al.*, une méthode originale permettant de combiner ces deux conditions [Kaito 2006]. Ils décrivent une méthode d'adoucissement par double traitement thermique (*Two-Step Softening Heat Treatment*).

CONFIDENTIEL

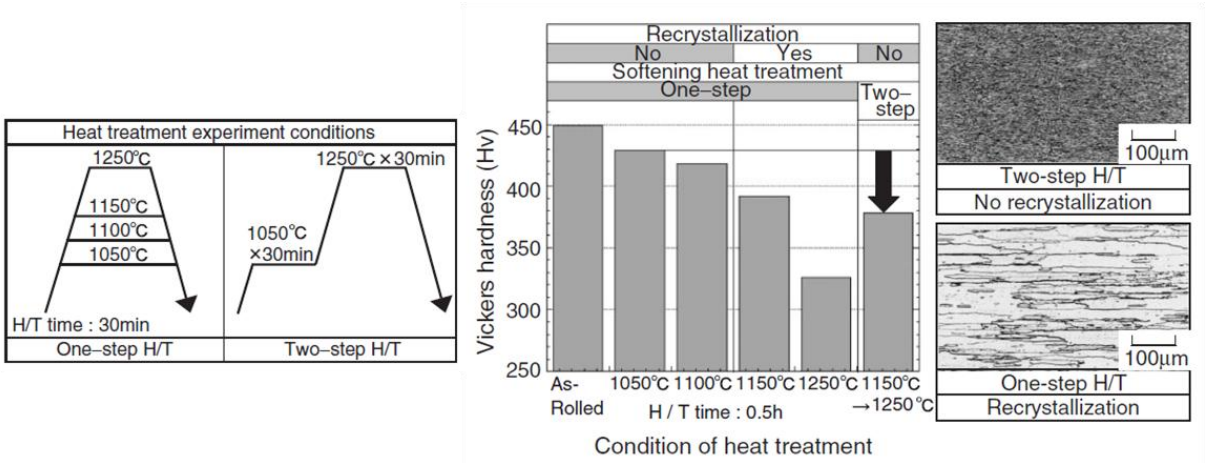


Figure 1-20 : Traitements thermiques à simple et double paliers : conséquences sur les niveaux de dureté et la microstructure (micrographies optiques) [Narita 2004].

Dans un premier temps, le tube est chauffé à une température T_1 inférieure à la température de recristallisation T_0. Ce premier palier de recuit permet de dissiper une partie de l'énergie accumulée pendant le laminage, ce qui induit une augmentation de la température de recristallisation (fortement dépendante de l'énergie stockée lors du travail à froid), jusqu'à une valeur T_0' supérieure à T_0. Le deuxième palier peut alors être effectué à une température T_2 inférieure à la nouvelle température de recristallisation T_0', provoquant une baisse de la dureté sans recristallisation [Narita 2004]-[Kaito 2006] (Figure 1-21).

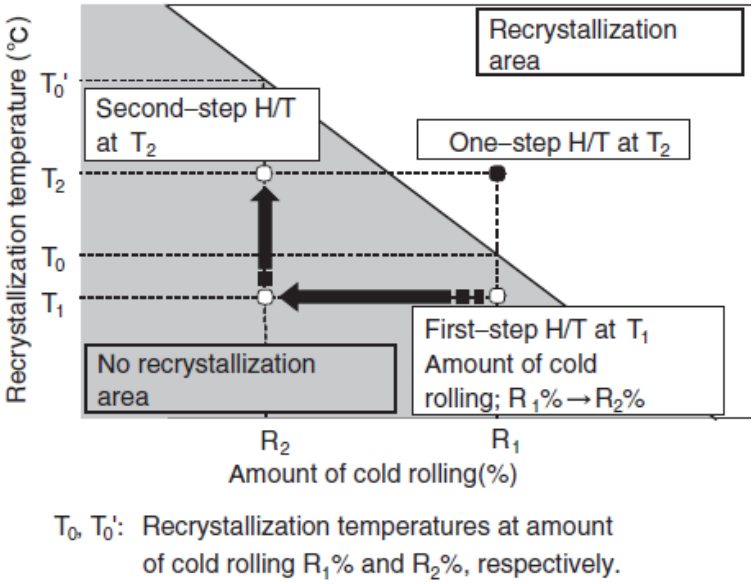


Figure 1-21 : Schéma du principe du détensionnement par traitement thermique à double palier [Narita 2004].

L'écrouissage induit par les passes successives de laminage du tube (taux de réduction de l'ordre de 50%) est alors efficacement réduit, la dureté diminue et le laminage peut se poursuivre sans risque d'apparition de fissures. La recristallisation n'ayant pas été provoquée par les traitements thermiques intermédiaires, le degré de texturation cristallographique est suffisant pour que la recristallisation puisse se produire au moment du traitement thermique final. La température du traitement thermique final doit être supérieure à 1100°C, condition nécessaire, dans le cas de cette nuance ODS

CONFIDENTIEL

ferritique, pour provoquer la recristallisation permettant de réduire l'anisotropie. Il semble qu'au-dessus de 1250°C il y ait coalescence des nano-oxydes et diminution de la résistance au fluage. La température de traitement doit donc aussi être inférieure à 1250°C.

En conclusion, ces deux études montrent la faisabilité de la mise en forme à froid de tubes en alliage ODS ferritique, mais révèlent aussi l'importance de la **maîtrise de la recristallisation** qui semble être un point clé pour obtenir un **tube de gainage ODS ferritique isotrope**. La comparaison entre ces deux études montre aussi que, en plus de la composition chimique, la propension d'un matériau ODS à recristalliser dépend du procédé (ou chemin) de déformation utilisé. Pour ces deux nuances similaires en termes de composition chimique, l'une recristallise facilement, c'est-à-dire à basse température : il s'agit de la nuance JAEA, mise en forme par laminage VMR ; et l'autre, la nuance JNC/CEA, mise en forme par laminage HPTR, ne recristallise que partiellement, même à très haute température.

1.3. Recristallisation

- Mécanismes généraux

La recristallisation est un processus thermiquement activé qui consiste en la formation de nouveaux grains, exempts de dislocations, qui se développent au sein d'un métal écroui. Les germes peuvent se former dynamiquement (au cours de la déformation), ou statiquement (pendant le traitement thermique).

Les mécanismes d'évolution de la microstructure donnant lieu à la création de germes de recristallisation ont été largement étudiés [Doherty 1997]-[Etter 2007]-[Humphreys 2004]. Pendant l'étape de **restauration statique**, il y a une réduction du nombre de défauts atomiques sans création de nouveaux grains : les lacunes et les dislocations se réarrangent en configurations plus stables [Doherty 1997]. La restauration peut se décrire en trois étapes : annihilation des dislocations, formation de sous-grains et naissance du germe [Humphreys 2004].

Au début du chauffage, l'énergie stockée pendant la déformation plastique du matériau diminue grâce au mouvement des dislocations qui s'annihilent et évoluent vers des configurations moins énergétiques. Ces enchevêtrements de dislocations s'arrangent en un réseau plus régulier, jusqu'à former des sous-joints à faible angle de désorientation (inférieur à 15°) : c'est l'apparition des sous-grains. C'est à partir de ces sous-grains, qui grossissent par croissance et/ou coalescence, que les germes de recristallisation sont formés. Les germes contiennent peu de dislocations et sont séparés des zones écrouies par des joints de forte désorientation. Ils croissent en consommant la matrice écrouie : c'est la **recristallisation primaire**. La force motrice principale correspond à la différence de densité de dislocations entre l'intérieur des germes et la matrice écrouie, multipliée par l'énergie des dislocations par unité de longueur.

Cette étape de recristallisation primaire peut être suivie par un régime de croissance des grains recristallisés. La force motrice est la réduction de la surface totale des joints de grains, force capillaire, qui existe aussi en régime primaire, mais qui est souvent négligée devant le terme d'énergie stockée. Pendant cette croissance, dite **croissance normale**, la taille des grains augmente de manière uniforme dans le matériau.

CONFIDENTIEL

Dans certains matériaux, notamment dans des matériaux présentant des hétérogénéités microstructurales (présence de précipités, par exemple), la croissance normale peut être inhibée. C'est alors le mécanisme de **croissance anormale** ou exagérée qui intervient. Ce type de croissance est caractérisé par une augmentation brutale de la taille de quelques grains, au détriment des autres : la taille des grains n'est plus homogène dans le matériau.

Plusieurs mécanismes de recristallisation distincts ont été identifiés. Ils diffèrent de par les évolutions microstructurales impliquées, et par leur nature dynamique ou statique. Quelques exemples sont détaillés ci-dessous.

La **recristallisation discontinue** : c'est le phénomène décrit précédemment qui implique une germination puis une croissance des germes de recristallisation. Il y a apparition de germes exempts de défauts au début du chauffage, qui vont grossir et donner naissance à une nouvelle structure. La texture cristallographique induite par la recristallisation de type discontinue peut donc être très différente de la texture de déformation. Ce type de recristallisation apparaît généralement dans des matériaux à faible mobilité de dislocations, et à forte mobilité de joints de grains. La présence de micro-précipités est plutôt défavorable au déclenchement d'une recristallisation discontinue (ancrage des joints de grains).

La **recristallisation continue** : c'est un phénomène de restauration dynamique qui se produit pendant une déformation en température. Il n'y a pas de formation de germes de recristallisation, mais plutôt de sous-structures, c'est-à-dire d'assemblage de cellules ou sous-grains plus petits qui, contrairement à des germes de recristallisation, ne sont pas exempts de défauts et de dislocations. Les sous-joints de grains (ou joints de grains faiblement désorientés) migrent sous l'effet de forces motrices, mais avec une mobilité réduite. Les sous-structures apparaissent au milieu des grains texturés par la déformation, donc dans ce cas, la texture cristallographique à l'issue de la recristallisation continue est proche de la texture de déformation. La formation des sous-structures implique une bonne mobilité des dislocations, et la présence de nano-précipités est donc plutôt défavorable au déclenchement d'une recristallisation de type continue.

Le **mécanisme de SIBM** (*Strain Induced Boundary Migration*) consiste en la migration d'un joint de grain de forte désorientation, induite par une différence d'énergie stockée de part et d'autre. Le gonflement du joint de grains induit un déplacement dans la direction du grain présentant l'énergie stockée la plus grande. Un grain qui a stocké plus d'énergie (sous forme de dislocations et/ou de sous-joints faiblement désorientés) que son voisin, aura tendance à « se faire manger » et disparaître au profit du grossissement du grain voisin, moins énergétique. La zone balayée par le joint de grains est laissée exempte de défauts (Figure 1-22). Les nouveaux grains ainsi formés présentent la même orientation cristallographique que l'ancien grain de faible énergie. Ce mécanisme est donc caractérisé par une texture après recuit similaire à la texture de déformation [Humphreys 2004].

CONFIDENTIEL

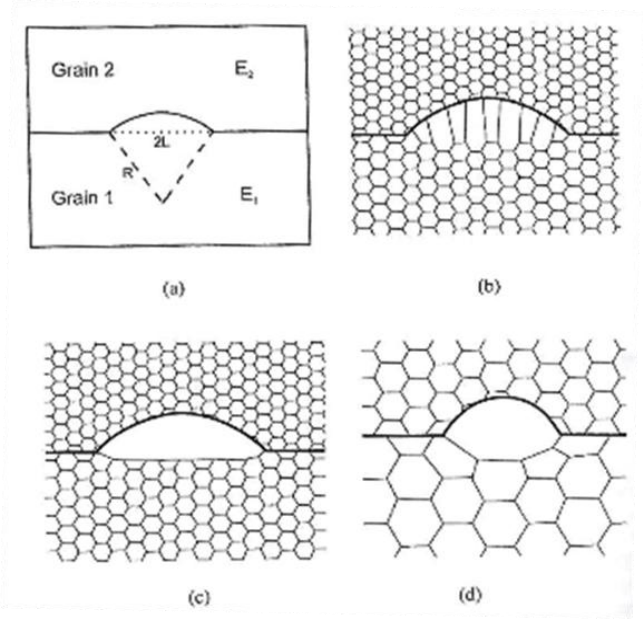


Figure 1-22 : Schéma du mécanisme de SIBM : a) gonflement du joint de grains séparant un grain de faible énergie (E1) d'un grain d'énergie plus grande (E2), b) entraînement des structures de dislocations par le joint de grains mobile, c) joint de grains libéré des structures de dislocations, et d) sous-grain exempt de défauts issu du SIBM [Humphreys 2004].

Il ne s'agit pas d'une simple croissance puisque la force motrice n'est pas uniquement capillaire. Ce n'est pas non plus une recristallisation issue d'un phénomène de germination puis de croissance des germes. Ici, la force motrice est bien liée à une différence d'énergie stockée, mais il n'y a pas nécessité de former de germe. La microstructure ne peut évoluer que vers un grossissement des grains, au contraire d'une recristallisation classique où la création de petits germes au sein des grains peut entraîner un affinement de la microstructure.

Pour résumer, le régime de **croissance de grains** est piloté par l'énergie des joints de grains et leur morphologie (rayon de courbure). C'est un phénomène uniquement **capillaire** : la force motrice est la minimisation de la surface totale des joints de grains qui passe par une réduction de leur courbure. Elle traduit la différence des pressions de part et d'autre du joint :

$$F_s = \frac{2\gamma}{r} \qquad (1\text{-}1)$$

Où γ est l'énergie surfacique du joint de grain, et *r* son rayon de courbure.

Au contraire, les mécanismes de **recristallisation primaire** et de ***Strain Induced Boundary Migration* (SIBM)** sont pilotés non seulement par les effets capillaires, mais aussi par les gradients de densités de dislocations. Ce deuxième terme de la force motrice est volumique et provient de la **différence d'énergie** emmagasinée sous forme de dislocations de part et d'autre d'une interface :

$$F_v = \tau.\Delta\rho \qquad (1\text{-}2)$$

où τ est l'énergie linéique de la dislocation, et $\Delta\rho$ la différence de densité de dislocations de part et d'autre du joint de grains. Cette force volumique est en général bien plus grande que la force capillaire. Ce qui différencie les mécanismes de recristallisation primaire et de SIBM, c'est la présence, dans le cas de la recristallisation, d'une étape de germination.

CONFIDENTIEL

➢ Influence de la présence de particules de seconde phase

Pendant la déformation plastique du matériau, la présence des particules peut affecter la microstructure de déformation, en induisant une augmentation de la densité de dislocations, une hétérogénéité des bandes de cisaillement et de déformation. Pendant l'étape de chauffage, les particules peuvent épingler les dislocations et les joints de grains, retardant la recristallisation, mais les hétérogénéités de déformation peuvent aussi être des sites de germination préférentiels, favorisant la recristallisation [Doherty 1997].

Les effets de la présence de particules de seconde phase sur la recristallisation discontinue d'un matériau sont doubles, puisqu'ils concernent à la fois l'étape de germination et l'étape de croissance des grains recristallisés.

- Influence sur la germination :

Dans le cas de matériaux ne contenant qu'une phase, les germes se forment dans les régions les plus désorientées : il s'agit de bandes de déformation, de bandes de cisaillement, ou de joints préexistants. La présence de particules de seconde phase peut avoir une double influence sur la formation des germes de recristallisation : soit une influence favorable, c'est-à-dire une accélération de la germination ; soit une inhibition de la formation des germes.

Si la taille des particules est relativement grande (diamètre de quelques microns) et qu'elles sont suffisamment espacées, le mécanisme de *Particle Stimulated Nucleation* (PSN) peut apparaître. Les grosses particules induisent des hétérogénéités locales de déformation, et deviennent des sites préférentiels pour la germination. Si les particules sont suffisamment espacées (distance interparticules de l'ordre de 5 fois le diamètre), les germes pourront se développer : la vitesse de germination est alors augmentée [Réglé 1994].

Au contraire, si la distance interparticules est faible et que les particules sont fines (diamètre submicronique), alors elles induisent peu de désorientation locale. Dans ce cas, la déformation présente une plus grande homogénéité, et la germination est généralement inhibée. Dans le cas où les fines particules sont cisaillées par les dislocations, l'effet s'inverse puisque la création de bandes de cisaillement est favorable à la germination [Réglé 1994].

- Interaction des particules avec les joints, croissance des grains :

L'effet des précipités dépend de leur taille et de leur position. Un précipité au sein d'un grain ou à une interface (joint de grains ou joint triple) n'aura pas le même effet sur l'évolution de la microstructure, et plus particulièrement sur la migration des joints de grains.

La vitesse de déplacement d'un joint de grains est liée à sa mobilité intrinsèque *M* et à la force motrice ou pression *P* qui lui est appliquée :

$$V = M.P \qquad (1\text{-}3)$$

où la mobilité *M* est une caractéristique du joint et dépend exponentiellement de la température :

$$M = M_0.e^{-\frac{Q}{RT}}$$

CONFIDENTIEL

et la force motrice ou pression *P* rassemble différentes contributions :

$$P = \tau.\Delta\rho + \frac{2\gamma}{r} - P_Z \quad (1\text{-}4)$$

On reconnaît le terme $\tau.\Delta\rho$ qui traduit la force volumique induite par une différence de densité de dislocations $\Delta\rho$ de part et d'autre du joint, sachant que τ est l'énergie linéique de la dislocation (*cf.* équation (1-2)) ; et le terme $\frac{2\gamma}{r}$, qui traduit l'effet capillaire d'un joint de grain d'énergie surfacique γ et de rayon de courbure *r* (*cf.* équation 1-1). Le terme P_z traduit l'interaction entre les particules de seconde phase et les joints de grains.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire cette interaction. On peut citer notamment le modèle de Zener, basé sur l'approximation d'un joint de grains localement plan et rigide, qui ne modifie pas sa forme au contact du précipité. Celui-ci exerce une force d'ancrage ou de freinage, appelée pression de Zener, dont l'expression, proposée par Smith et Zener [Smith 1948], est donnée par :

$$P_Z = \frac{3\gamma f_{précipités}}{2r_{précipités}} \quad (1\text{-}5)$$

où $f_{précipités}$ est la fraction volumique de précipités et $r_{précipités}$ leur rayon moyen.

La taille maximale R_c que peut atteindre un grain est donc limitée par la présence d'une dispersion de particules de seconde phase. La croissance du grain cesse lorsque l'équilibre entre la force motrice du joint et la force de freinage est atteint. Cette condition se traduit par l'expression :

$$R_c = \alpha \frac{4r_{précipités}}{3f_{précipités}} \quad (1\text{-}6)$$

où $\alpha = 1$.

Expérimentalement, la taille des grains observée à l'équilibre est plus faible que celle prédite par la théorie de Smith-Zener. De nombreux affinements ont été effectués, en modifiant notamment les hypothèses sur le comportement du joint de grains : la taille critique prédite est donnée par une formule similaire à celle de l'équation (1-6), avec un coefficient α bien plus faible, généralement compris entre 0,25 et 0,5 [Humphreys 2004]. Ainsi, Gladman propose un modèle de joint plan et flexible (schématisé Figure 1-23), où il cherche à prendre en compte les variations d'énergie liées au désancrage du joint et la surface réelle du joint de grains lorsqu'il rencontre une particule [Gladman 1966].

CONFIDENTIEL

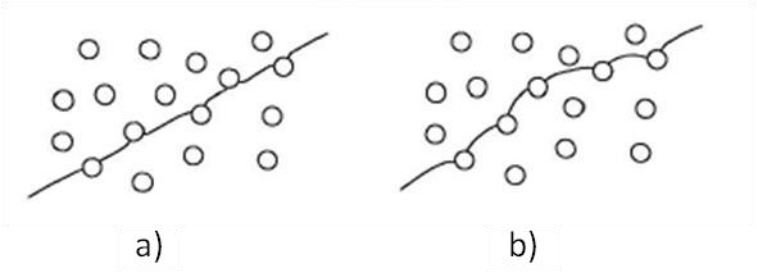


Figure 1-23 : Interaction de particules avec a) un joint de grains plan et rigide (modèle de Zener), et b) un joint de grains flexible (modèle de Gladman) [Humphreys 2004].

Le modèle de Hellman et Hillert, qui propose un joint courbe et flexible, permet de prendre en compte la forme du joint dans le calcul de la pression d'ancrage [Hellman 1975].

Une autre approche, basée sur l'hypothèse d'un joint de grains enveloppant les particules, créant une interface supplémentaire dans un mécanisme analogue à celui décrit par Orowan pour les dislocations, est proposé à la fin des années 1980 [Rios 1987]. Selon la nature chimique des particules de seconde phase, leur rôle sera différent. Un joint de grains peut traverser une particule cohérente si son énergie est plus faible à l'intérieur de cette particule que dans la matrice. Au contraire, si la particule n'est pas cohérente, ou si l'énergie du joint est plus faible dans la matrice, alors le joint va envelopper la particule, et l'énergie interfaciale sera modifiée. La force de freinage sera plus grande [Réglé 1994].

Ces modèles se rejoignent tous sur le fait que la présence d'une dispersion de particules de seconde phase tend à limiter la taille des grains au-delà d'une taille critique R_c. Cependant, dans certaines conditions, le mécanisme de croissance anormale peut être déclenché.

Rios affirme qu'une hétérogénéité dans la taille des grains doit exister pour que la croissance anormale puisse avoir lieu. Il propose une condition de croissance anormale liant la taille R de ce grain hétérogène à la taille moyenne R_m et à la taille critique R_c [Rios 1987] :

$$\frac{R}{R_m} > \frac{8}{3-\frac{R_m}{R_c}} \qquad (1\text{-}7)$$

Les études de Hillert (1965) et Gladman (1966) rapportées dans [Humphreys 2004] permettent de relier directement la fraction volumique de précipités $f_{précipités}$ et leur rayon moyen $r_{précipités}$ à la taille critique du grain au-delà de laquelle la croissance anormale peut apparaître :

$$R_c > \frac{r_{pércipités}}{12 f_{précipités}} \qquad (1\text{-}8)$$

La Figure 1-24 montre les conditions d'apparition de la croissance anormale dans le cas de microstructures à grains fins [Humphreys 2004].

CONFIDENTIEL

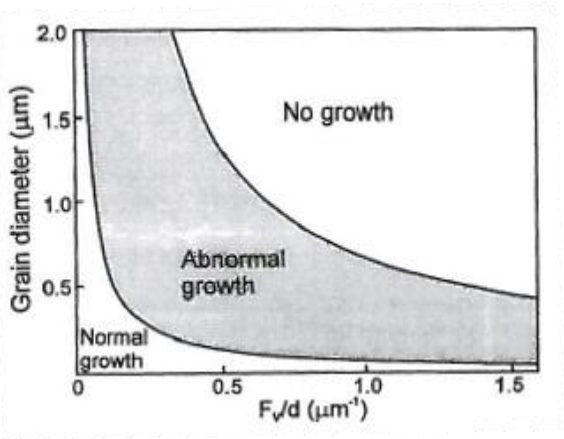


Figure 1-24 : Effet des particules de seconde phase sur la croissance normale ou anormale de grains microniques : F_v est la fraction volumique des particules de seconde phase et d leur taille moyenne [Humphreys 2004].

Comme nous l'avons vu, la taille des particules de seconde phase est un paramètre important qui détermine l'impact sur la germination (positif ou négatif), et sur la force d'ancrage. De plus, en fonction de leur taille, les particules n'interagiront pas de la même manière avec les dislocations et les joints de grains. Si les particules sont très fines (nanométriques), leur interaction avec les dislocations sera prépondérante ; au contraire, si les particules sont microniques, c'est la mobilité des joints de grains qui sera affectée.

En conclusion, d'une manière générale, ces études montrent que les mécanismes de recristallisation sont retardés, voire empêchés, par une dispersion de particules de seconde phase fines et peu espacées, principalement à cause d'une inhibition de la germination et de l'effet d'ancrage exercé à la fois sur les dislocations et les joints de grains de forte et faible désorientations. L'influence des particules dépend d'un certain nombre de facteurs : leur taille, leur fraction volumique, la distance interparticules, la présence des particules au moment de la déformation plastique, ou leur précipitation dans les premiers stades du chauffage [Doherty 1997].

Compte tenu de ces éléments bibliographiques, il n'est pas surprenant d'observer dans les matériaux ODS des phénomènes de croissance anormale comme cela a été signalé précédemment (Figure 1-8). En effet, après broyage, la poudre présente une forte densité de dislocations qui va évoluer au cours du chauffage et piloter en partie la microstructure. De plus, le système contient de l'yttrium, de l'oxygène et du titane en sursaturation, qui précipitent lors du chauffage de la poudre. Précipitation des oxydes et restauration des dislocations peuvent donc contribuer à la croissance anormale des grains.

- <u>Rôle des impuretés</u>

Certains éléments chimiques peuvent affecter la mobilité *M* d'un joint de grains : c'est le mécanisme de *Solute Drag Effect*. Les impuretés (atomes étrangers) diffusent vers le joint, et exercent une force de freinage. Si la force motrice du joint est inférieure à la force de freinage, alors le joint draine ces impuretés et sa vitesse de migration devient la vitesse de diffusion des impuretés.

Lorsque la vitesse de déplacement du joint de grain est faible, la mobilité *M* devient *M'* [Humphreys 2004] :

CONFIDENTIEL

$$M' = \frac{1}{\frac{1}{M} + \alpha C_0} \qquad (1\text{-}9)$$

où C_0 est la concentration d'éléments en solution solide.

Pour une vitesse de déplacement plus grande, l'équation (1-3) devient :

$$P = \frac{V}{M} + \frac{C_0}{\alpha' V} \qquad (1\text{-}10)$$

Au-delà d'une certaine température, les joints atteignent une vitesse critique qui leur permet de se détacher du nuage d'atomes de solutés ségrégés autour d'eux. Lorsque la matrice présente de nombreuses impuretés, on peut donc observer une soudaine croissance des grains, liée à l'augmentation de la mobilité des joints de grains qui se sont libérés des nuages de solutés.

- Influence de la texture de déformation

L'étude des textures de déformation et de recristallisation fait l'objet de nombreux travaux. Deux approches principales sont avancées pour expliquer l'impact de l'orientation des cristaux après déformation et l'apparition d'orientations particulières après recristallisation : la germination orientée ou la croissance orientée [Doherty 1997].

La théorie de la germination orientée s'appuie sur l'hypothèse que les grains, dont l'orientation domine après recristallisation, présentent une propension à germer plus importante que les grains des autres orientations. Il y a alors formation de germes avec une orientation particulière qu'ils conservent pendant leur croissance. Cette orientation préférentielle peut correspondre à des zones particulières de la microstructure de déformation, favorables à la formation de sous-structures de moindre énergie. Les germes ainsi orientés vont croître aux dépens de leurs voisins de plus haute énergie. La texture de recristallisation sera alors directement liée à l'orientation de ces cristaux et donc à la texture de déformation.

La seconde théorie suppose qu'il y a une formation de germes homogène d'orientations cristallographiques aléatoires, et que la texture de recristallisation provient d'une variation des vitesses de croissance des diverses orientations initiales : certaines configurations de la microstructure de déformation induiraient une inhibition de la croissance des grains de certaines orientations (texture morphologique marquée, particules de seconde phase), ou au contraire une accélération de la croissance (mobilité augmentée de joints de grains particuliers).

Certains auteurs préfèrent différencier ces deux alternatives en parlant d'effet de fréquence des grains au lieu de germination orientée, et d'effet de taille des grains pour la croissance orientée. Si la texture de recristallisation est causée par un nombre plus important de grains d'une orientation donnée, alors le mécanisme est appelé effet de fréquence des grains. Au contraire, si la texture de recristallisation est due au fait que les grains recristallisés appartenant à cette orientation particulière sont plus gros, alors on parlera d'effet de taille des grains [Doherty 1997].

L'effet de fréquence des grains ne peut être issu que d'une germination préférentielle des grains suivant une (ou plusieurs) orientation(s) donnée(s). Les mécanismes impliqués sont une force

CONFIDENTIEL

motrice induite par une différence d'énergie stockée entre des sous-grains et/ou une mobilité des sous-joints localement supérieure, qui assure une germination préférentielle. L'effet de taille peut être dû à une mobilité augmentée de certains joints de grains particuliers, induisant une croissance favorisée de certaines orientations, et/ou à une germination préférentielle dans les premiers stades de la recristallisation [Doherty 1997]-[Samajdar 1997].

Quelques soient les mécanismes impliqués, il est clair que la texture de déformation initiale tient un rôle essentiel dans la formation de la texture de recristallisation.

A titre d'exemple, les paragraphes suivants détaillent l'étude de l'équipe belge de Van Houtte *et al.* qui porte sur l'impact des textures cristallographiques de déformation sur les textures de recristallisation d'un acier IF (*Interstitial Free*) [Samajdar 1997].

Après laminage à froid jusqu'à 90% de déformation, l'acier IF présente une double texture composée d'une fibre-α (c'est-à-dire la direction de laminage parallèle à la direction cristallographique <110>) et d'une fibre-γ (le plan de laminage parallèle au plan cristallographique (111)). Le traitement de recristallisation induit une réduction de la texture de type fibre-α et une augmentation de la texture de type fibre-γ.

La texture de recristallisation prononcée de type fibre-γ est due à une germination préférentielle des grains-γ (effet de fréquence des grains). L'étude des sous-structures de déformation permet d'identifier les causes de cette germination orientée. Les sous-structures des grains-γ sont plus petites et présentent de plus grandes désorientations internes que les sous-structures des grains-α : l'**énergie stockée** pendant la déformation plastique est plus importante au sein des sous-grains texturés selon la **fibre-γ**. De plus, les sous-cellules γ sont caractérisées par de plus grandes **hétérogénéités** en termes d'angles de désorientation et de tailles des cellules (Figure 1-25).

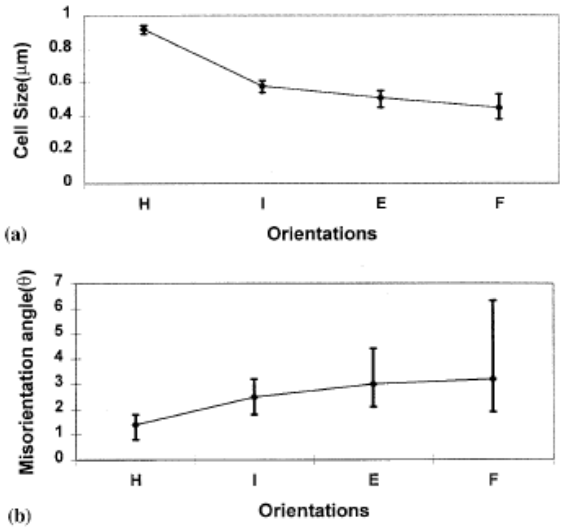


Figure 1-25 : Acier IF laminé à froid (90% de déformation) : a) taille des sous-structures, et b) désorientations entre les cellules voisines au sein des sous-structures des grains d'orientation fibre-α (H et I) et fibre-γ (E et F) [Samajdar 1997].

Les hétérogénéités au sein des sous-structures expliquent la germination préférentielle des grains-γ et la texture de recristallisation finale [Samajdar 1997].

CONFIDENTIEL

La compréhension de la texture de recristallisation nécessite une compréhension à la fois de la microstructure initiale, c'est-à-dire de la microstructure déformée plastiquement, et des mécanismes de recristallisation mis en jeu.

Dans son étude portant sur la recristallisation en phase ferritique de la nuance ODS Eurofer, Sandim analyse en détails les désorientations intragranulaires au sein de deux grains, l'un texturé selon une fibre-α et le second selon une fibre-γ (Figure 1-26) [Sandim 2010].

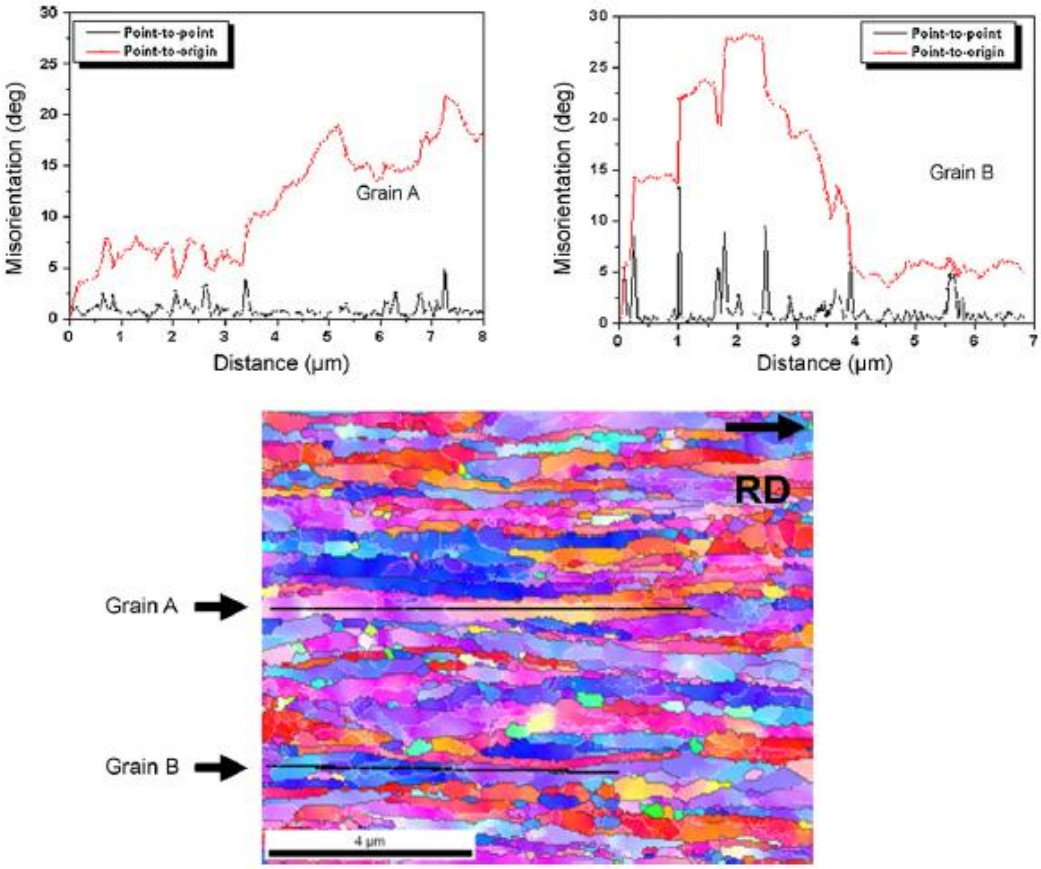


Figure 1-26 : Profils de désorientations dans un grain texturé fibre-α (Grain A) et un grain texturé fibre-γ (Grain B) de la nuance ODS martensitique Eurofer déformée par laminage à froid (80%) et recuite à 800°C pendant 1h [Sandim 2010].

Le grain texturé selon la fibre-α présente un gradient d'orientation plus faible que le grain texturé fibre-γ. Ces caractéristiques sont observées plus généralement dans toute la microstructure : les grains appartenant à la fibre-α sont moins fragmentés en sous-grains que les grains texturés selon la fibre-γ.

Ces observations sont très importantes pour présumer du comportement lors de la recristallisation du matériau. En effet, plus un grain est fragmenté, plus la configuration est favorable pour la formation de germes de recristallisation. En l'occurrence, les grains appartenant à la fibre-γ sont plus susceptibles de recristalliser que les grains de la fibre-α. Sandim *et al.* observent effectivement une germination préférentielle dans les grains texturés selon la fibre-γ, et une migration du front de recristallisation vers l'intérieur des grains-γ, induite par leur plus grande énergie stockée [Sandim 2010].

CONFIDENTIEL

Etter propose une description des microstructures de déformation et de l'énergie stockée par orientation cristallographique et non par ensemble d'orientations (fibre) [Etter 2007]. Ainsi, l'étude d'un acier IF stabilisé au titane révèle que la morphologie des sous-structures dépend à la fois de l'orientation cristallographique du grain et du chemin de déformation. L'étude des **microstructures de déformation** permet de considérer indépendamment chaque composante de la texture et d'affiner la compréhension des mécanismes de recristallisation.

D'un point de vue plus général, ces différentes études montrent que la présence d'un **gradient d'orientations cristallographiques** au sein des sous-structures de déformation favorise la croissance d'un sous-grain et donc la formation d'un germe de recristallisation.

- Recristallisation des matériaux ODS

Les études portant sur la recristallisation des matériaux ODS montrent que la présence des nano-oxydes induit généralement des températures de recristallisation exceptionnellement élevées, de l'ordre de 0,9 T_{fusion}, contre environ 0,6 T_{fusion} pour des aciers conventionnels similaires.

Dans une étude récente de Sandim *et al.*, le comportement au chauffage de la nuance ODS martensitique Eurofer est décrit en détails [Sandim 2010]. Le matériau ODS est consolidé par compaction isostatique à chaud, puis laminé dans le domaine austénitique. Deux plaques sont prélevées et laminées jusqu'à atteindre respectivement un taux de déformation de 50% et de 80%. Plusieurs traitements thermiques réalisés dans le domaine ferritique sont testés. Même pour les températures les plus élevées (jusqu'à 800°C), le matériau ODS présente un adoucissement très limité, qui ne dépasse jamais 7% de réduction de dureté (Figure 1-27).

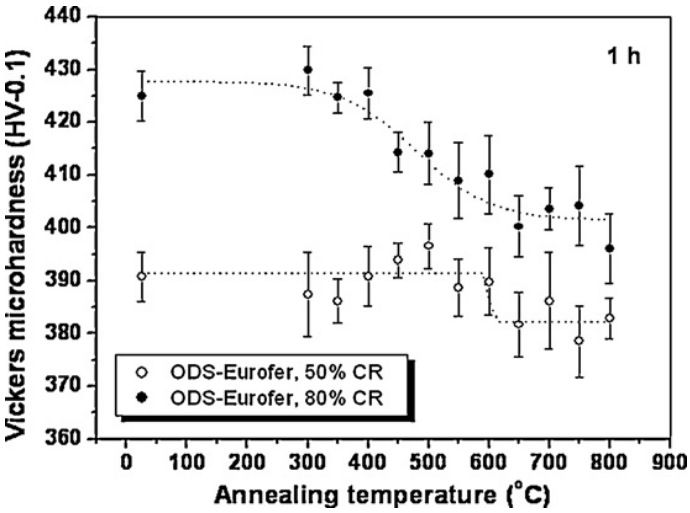


Figure 1-27 : Mesure des niveaux de dureté de la nuance ODS martensitique Eurofer laminée à 50% et 80% de déformation et recuite [Sandim 2010].

Des recuits isothermes ont été appliqués sur la plaque la plus écrouie : la dureté du matériau reste inchangée même après plus de 10 jours de maintien à 800°C. La microstructure présente une stabilité en température remarquable. Ces résultats montrent que la recristallisation est très limitée à cette température, même sur des échantillons très écrouis. Des analyses fines de la microstructure ont été réalisées en EBSD (*Electron BackScattered Diffraction*). Ces observations montrent une petite

CONFIDENTIEL

fraction de grains fins et équiaxes et une majorité de grains allongés dans la direction du laminage. Les grains équiaxes semblent être recristallisés (Figure 1-28).

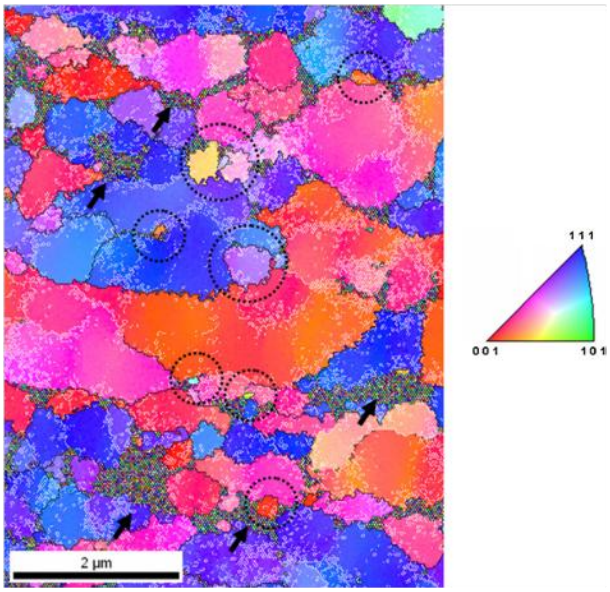


Figure 1-28 : Cartographie en figure de pôles inverse obtenue par mesures EBSD de la nuance ODS martensitique Eurofer laminée jusqu'à 50% de déformation et recuite à 800°C pendant 1 heure (direction de laminage parallèle à la barre d'échelle) [Sandim 2010].

La présence des nano-particules, qui interagissent avec les joints de grains et les dislocations, induit une très grande stabilité en température et empêche une recristallisation totale de l'Eurofer ODS. La fraction de grains recristallisés observée est inférieure à 10%.

Dans le cadre de son travail de thèse, H. Réglé a étudié la recristallisation de deux nuances ODS ferritiques industrielles : le MA956 (Fe-20Cr-4,5Al-0,3Ti-0,5Y_2O_3) et le MA957 (Fe-14Cr-0,3Mo-1Ti-0,25Y_2O_3) [Réglé 1994]. Les températures de recristallisation de ces deux alliages sont très élevées (jusqu'à 1450°C), et dépendent à la fois du mode de mise en forme à froid et du taux d'écrouissage. Les morphologies des grains recristallisés sont variées et hétérogènes, parfois au sein d'un même échantillon. La Figure 1-29 schématise les différentes morphologies de grains recristallisés en fonction de la température de recristallisation.

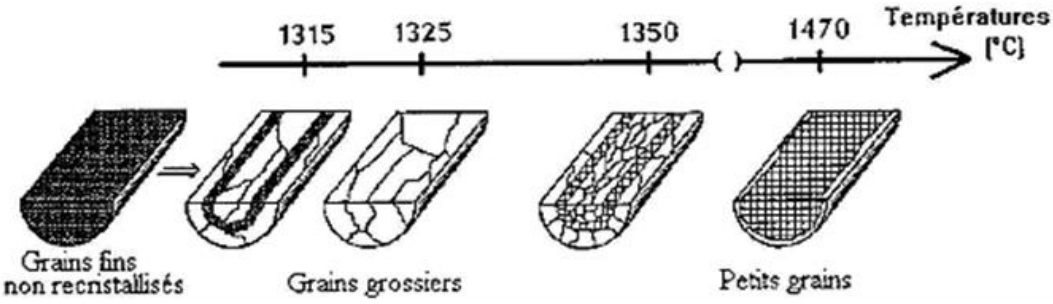


Figure 1-29 : Schéma des morphologies de grains recristallisés en fonction de la température des traitements thermiques pour l'alliage MA957 écroui à 60% par martelage [Réglé 1994].

Deux mécanismes de recristallisation ont été mis en évidence, en fonction de la température de recuit : un mécanisme de recristallisation hétérogène, menant à de la croissance anormale, qui

CONFIDENTIEL

donne lieu à la formation de grains microniques et de grains grossiers, dont le diamètre est de plusieurs centaines de microns voire de plusieurs millimètres ; et un mécanisme de recristallisation homogène, déclenché à très haute température (plus de 1350°C), qui se poursuit ensuite par de la croissance normale et donne lieu à des grains recristallisés dont le diamètre est de l'ordre de 10 µm.

Les textures de recristallisation des échantillons recristallisés à haute température (recristallisation puis croissance normale) sont similaires aux textures de déformation initiales. Au contraire, les textures de recristallisation des échantillons recristallisés à basse température (recristallisation puis croissance anormale) sont différentes des textures de déformation initiale : seules certaines orientations, qui diffèrent de leur environnement, réussissent à croître [Réglé 1994].

- Procédés de mise en forme : impact sur les conditions de recristallisation

Comme l'illustre la Figure 1-30, l'impact du taux d'écrouissage et des procédés de mise en forme a été étudié sur les deux nuances ODS ferritiques industrielles MA956 et MA957 [Réglé 1994].

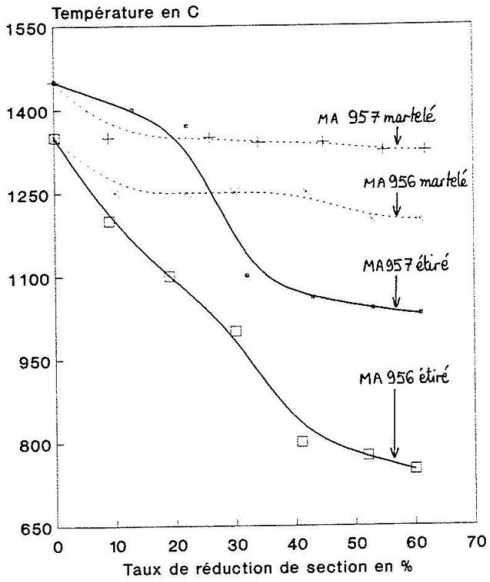


Figure 1-30 : Température de recristallisation en fonction du taux de réduction de section et du procédé de déformation [Réglé 1994].

La température de recristallisation, ou de début de migration des joints de grains, dépend plus fortement du procédé de mise en forme à froid que du taux de réduction de section. En effet, si l'on prend l'exemple de la nuance MA956, pour un taux de réduction de section de 60%, la température de recristallisation trouvée sur l'échantillon étiré présente un écart de presque 500°C par rapport à la température de recristallisation de l'échantillon martelé [Réglé 1994]. L'analyse des différences induites par ces deux procédés de mise en forme semble primordiale pour comprendre l'évolution des températures de recristallisation.

L'étirage induit une texture de type fibre d'autant moins marquée que le taux de réduction de section augmente. Au contraire, le martelage induit une texture de type fibre et cyclique, dont l'intensité augmente avec le taux de réduction. Une texture fibre prononcée signifie que le nombre de grains dont une direction cristallographique est orientée dans une direction privilégiée est très important. De plus, si la texture de déformation implique une composante cyclique, certains grains auront localement des orientations proches (Figure 1-31). Or, le joint qui séparent deux grains

CONFIDENTIEL

d'orientations proches est très peu mobile : sa migration demande d'autant plus de force motrice que les orientations des deux grains voisins sont proches. Cela implique donc une propension d'autant plus grande à recristalliser que la texture de déformation est peu prononcée et explique la différence de comportement marquée entre les échantillons étirés, moins texturés et qui recristallisent à basse température, et les échantillons martelés dont les températures de recristallisation sont bien plus élevées. De la même manière, H. Réglé explique que les textures de déformation sont systématiquement plus faibles sur les échantillons de MA956, induisant une capacité à recristalliser à plus basse température.

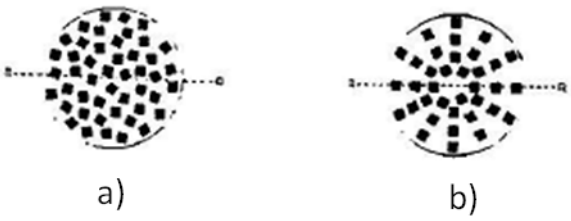


Figure 1-31 : Schémas de l'orientation des grains selon une coupe transversale : a) texture de type fibre, et b) texture cyclique [Réglé 1994].

La présence d'une texture inhibe la migration de la plupart des joints de grains aux plus basses températures et semble contrôler le déclenchement de la croissance anormale. A plus haute température, Réglé indique que la texture perd sont rôle d'inhibiteur, et la migration est alors limitée par les nano-particules.

- <u>Synthèse sur la recristallisation des ODS</u>

Il ressort de l'ensemble de ces études que la recristallisation des matériaux ODS est en général très difficile à maîtriser. La présence des précipités nanométriques, répartis de façon homogène dans la matrice, retarde voire empêche la recristallisation, principalement à cause d'une inhibition de la germination et de l'effet d'ancrage exercé à la fois sur les dislocations et les joints de grains (*cf.* page 30). Seules des températures très élevées, de l'ordre de 0,9 T_{fusion}, permettent de provoquer une recristallisation totale sur les matériaux bruts de consolidation. Les microstructures induites peuvent être hétérogènes et/ou anormales.

Par ailleurs, les conditions de recristallisation semblent être fortement dépendantes de la nuance ODS considérée (composition chimique, conditions de broyage, de consolidations, *etc…*) et du procédé de déformation (étirage, martelage, laminage de type HPTR ou VMR). Dans certains cas, une texture prononcée aura tendance à inhiber la migration des joints de grains, provoquant une augmentation des températures de recristallisation [Réglé 1994].

Il faut noter que même si plusieurs études ont été conduites sur la recristallisation des nuances ODS [Réglé 1994]-[Sandim 2010], il n'y a que très peu de données disponibles concernant la recristallisation des **tubes** en ODS, qui ont leurs propres microstructures et textures.

1.4. <u>Conclusion</u>

Les matériaux ODS présentent une précipitation nanométrique d'oxydes qui renforce considérablement la matrice. Cette précipitation conditionne les microstructures obtenues et est

CONFIDENTIEL

présente quels que soient les traitements thermomécaniques appliqués. Elle confère aux matériaux ODS des propriétés mécaniques très hautes qui compliquent leur mise en forme à froid.

L'optimisation des traitements thermomécaniques utilisés dans la gamme de fabrication des tubes de gainage en matériaux ODS est complexe. Les traitements thermiques dépendent fortement du type de nuance (ferritique ou martensitique) considérée, et ont une influence déterminante sur les propriétés microstructurales (textures cristallographiques et morphologiques, températures de recristallisation) et mécaniques (Température de Transition Ductile-Fragile, comportement en fluage) du tube final.

Pour les nuances ODS martensitiques, les différentes gammes de mise en forme de la littérature proposent des traitements thermiques de restauration dans le haut du domaine ferritique, ou un passage dans le domaine austénitique pour effacer la texture et l'écrouissage induits par les passes de laminage. Le deuxième type de traitement semble plus efficace et sera envisagé en priorité sur les matériaux martensitiques de cette étude.

Pour les nuances ODS ferritiques, les gammes de fabrication sont plus complexes. La restauration du matériau en cours de transformation est délicate et de simples recuits ne suffisent pas toujours à assurer un détensionnement significatif : les taux de réduction de section doivent être modérés pour limiter les risques de fissuration. L'anisotropie du tube à l'issue de la gamme de mise en forme est marquée. L'équipe japonaise de JAEA propose des traitements de détensionnement à double palier, qui permettent une diminution significative des niveaux de dureté. L'anisotropie du tube est limitée par un recuit de recristallisation réalisé une fois la géométrie finale atteinte. On verra dans la suite de ce travail que cette approche n'a pas pu être envisagée sur les nuances ODS ferritiques CEA. Pour des raisons qui ne sont pas clairement identifiées, la température de recristallisation de la nuance CEA est beaucoup plus élevée (de l'ordre de 1450°C). Les conditions de détensionnement et de recristallisation de la nuance CEA seront en revanche étudiées pour permettre la mise ne forme.

D'une manière générale, l'ensemble des études menées sur la recristallisation des matériaux ODS montre que les conditions de recristallisation dépendent d'un grand nombre de facteurs : la composition chimique de la nuance ODS considérée, la qualité de l'étape de broyage des poudres et donc l'homogénéité de la microstructure consolidée, le procédé de déformation choisi pour la mise en forme à froid (étirage, laminage de type HPTR ou VMR). L'analyse des phénomènes impliqués dans les mécanismes qui pilotent la recristallisation dans les matériaux métalliques permet de mieux appréhender les microstructures des ODS ferritiques. Grâce aux concepts identifiés, les évolutions microstructurales pourront être mieux comprises. La modélisation de ces phénomènes à partir des données microstructurales obtenues n'a pas pu être réalisée dans le cadre de ce projet, mais pourra être envisagée par la suite.

On peut noter que, dans les travaux présentés précédemment, très peu de données sont disponibles quant à l'optimisation des critères de laminage (taux de réduction par passe de laminage, écrouissage cumulé) pour la mise en forme à froid des matériaux ODS. Les taux de réduction de section sont signalés pour chaque nuance ODS étudiée, mais la recherche systématique des taux maximums admissibles n'est pas détaillée. Seul un document technique interne CEA rapportant l'étude de Parmentier présente une recherche empirique de la déformation cumulée atteinte avant endommagement du tube sans traitement thermique pour deux nuances ODS [Parmentier 2001].

CONFIDENTIEL

Synthèse du chapitre sur l'étude bibliographique

- Mise en forme à froid :
  - La transformation à froid est compliquée par la présence de la dispersion nanométrique d'oxydes stables à haute température qui induit une dureté élevée et une ductilité limitée des nuances ODS à température ambiante
  - L'optimisation des traitements thermomécaniques est complexe et dépend du type de nuance (ferritique ou martensitique) considérée

- Gammes de transformation des nuances ODS martensitiques :
  - Plusieurs traitements thermiques de restauration sont proposés : des recuits de détensionnement réalisés dans le haut du domaine ferritique ; et des recuits plus efficaces, qui consistent en une austénitisation pour restaurer la microstructure

- Gammes de transformation des nuances ODS ferritiques :
  - Ces nuances présentent des niveaux de résistance et d'anisotropie encore plus marqués que les nuances ODS martensitiques
  - La restauration des nuances ODS ferritique est complexe : une recristallisation mal contrôlée peut induire une croissance anormale des grains ; au contraire, si le recuit n'est pas suffisamment efficace, il y a alors des risques de fissuration du tube pendant les passes ultérieures de laminage
  - La maîtrise de la recristallisation apparaît comme un point clé pour la mise en forme à froid des nuances ODS ferritiques

- Recristallisation des matériaux ODS :
  - La recristallisation primaire, de type germination croissance, est limitée voire empêchée par la présence de la dispersion nanométrique
  - Les conditions de recristallisation dépendent de nombreux facteurs (composition chimique, homogénéité de la microstructure et de la texture, procédés de déformation)
  - L'identification de différents mécanismes de recristallisation va aider à la compréhension de l'évolution des microstructures ODS ferritiques

CONFIDENTIEL

REFERENCES

[Alamo 1998] A. Alamo, J.-C. Brachet, A. Castaing, C. Lepoittevin, F. Barcelo, *Physical metallurgy and mechanical behavior of FeCrWTaV low activation martensitic steels : Effects of chemical composition*, Journal of Nuclear Materials 258–263 (1998) 1228.

[Alamo 2001] A. Alamo, P. Parmentier, *R&D collaboration program on ODS ferritic-martensitic steels. Phase I: Manufacturing of cladding tubes. Final Report*, Note Technique, NT SRMA 2001-2450.

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

[Benjamin 1970] J.S. Benjamin, *Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying*, Metallurgical Transactions, Vol 1, October 1970, pp. 2943-2951.

[Brachet 1999] J.-C. Brachet, V. Lambard, A. Alamo, *Studies of Phase Transformations Occurring in Conventional, Low Activation (LA) and Oxide Dispersion Strengthened (ODS) 7-11%Cr-(Mo, W, V, Nb, Ta) Martensitic Steels*, The Japan Institute of Metals Proceedings 1999 – Solid-Solid Phase Transformations I and II, vol.12, pp.1609-1612, 1999.

[Bremaecker 2012] A. De Bremaecker, *Past research and fabrication conducted at SCK_CEN on ferritic ODS alloys used as cladding for FBR's fuel pins,* Journal of Nuclear Materials 428 (2012) 13–30.

[Brocq 2010] M. Brocq, *Synthèse et caractérisation d'un acier ODS préparé par un procédé inspiré du broyage réactif Etude de l'influence des conditions de broyage et de recuit*, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2010.

[Carlan 2009] Y. de Carlan, P. Dubuisson, M. Blat, V. Garat, *Document d'orientation de la R&D tripartite sur les matériaux renforcés par dispersion d'oxydes ODS pour gainage RNR-Na*, DMN-SRMA-LA2M-NT-2009-3025-A.

[Castro 2003] V. de Castro, T. Leguey, M.A. Monge, A. Munoz, et al., *Mechanical dispersion of Y_2O_3 nanoparticles in steel EUROFER 97: process and optimisation*, Journal of Nuclear Materials 322 (2003) 228-234.

[Cayron 2004] C. Cayron, E. Rath, I. Chu, S. Launois, *Microstructural evolution of Y_2O_3 and $MgAl_2O_4$ ODS EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing*, Journal of Nuclear Materials 335 (2004) 83-102.

[Couvrat 2011] M. Couvrat, *Fabrication d'aciers ODS à haute performance : relation procédé-microstructure - propriétés mécaniques* Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2011.

[Danon 2002] A. Danon, A. Alamo, *Behavior of Eurofer97 reduced activation martensitic steel upon heating and continuous cooling*, Journal of Nuclear Materials 307−311 (2002) 479.

[Doherty 1997] R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D. Juul Jensen, M.E. Kassner, W.E. King, T.R. McNelley, H.J. McQueen, A.D. Rollett, *Current issues in recrystallization: a review*, Materials Science and Engineering A238 (1997) 219–274.

CONFIDENTIEL

[Dubuisson 2012] P. Dubuisson, Y. de Carlan, V. Garat, M. Blat, *ODS Ferritic/martensitic alloys for Sodium Fast Reactor fuel pin cladding*, Journal of Nuclear Materials, Volume 428, Issues 1–3, September 2012, Pages 6-12.

[Eiselt 2009a] Ch.Ch. Eiselt, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, H.R.Z. Sandim, A.F. Padilha, D. Raabe, *High-resolution transmission electron microscopy and electron backscatter diffraction in nanoscaled ferritic and ferritic–martensitic oxide dispersion strengthened–steels*, Journal of Nuclear Materials 385 (2009) 231–235.

[Eiselt 2009b] Ch.Ch. Eiselt, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, *Characteristic results and prospects of the 13Cr–1W–0.3Ti–0.3Y2O3 ODS steel*, Journal of Nuclear Materials 386–388 (2009) 525–528.

[Etter 2007] A.-L. Etter, *Contribution à la compréhension des mécanismes de recristallisation statique et dynamique dans les matériaux métalliques*, Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris-Sud, 2007.

[Gladman 1966] T. Gladman, *On The Theory of the Effects of Precipitates Particles on Grain Growth in Metals*, 1966, Proc. Royal Society, vo. 294A, p. 298.

[Hamilton 2000] M. L. Hamilton, D.S. Genes, R.J. Lobsinger, M. M. Paxton, W. F. Brown, *Fabrication Technology for ODS Alloy MA957*, February 2000.

[Hellman 1975] P. Hellman, M. Hillert, *On the Effect of Second-phase Particles on Grain Growth*, 1975, Scand. J. Metallurgy, vol. 4, p. 211.

[Hoelzer 2008] D.T. Hoelzer, *Advanced dispersion-strengthened nano-structured ferritic alloy (NFA) for nuclear applications*, Présenté à l'Académie des Sciences, Paris, France, 19 Novembre 2008.

[Houze 1999] M. Houze, *Etude microstructurale de deux aciers à 9 et 12% de chrome renforcés par dispersion d'oxydes*, Note Technique, N. T. 99-2308, 1999.

[Humphreys 2004] F.J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena Second Edition*, Elsevier (2007).

[Inoue 2007] M. Inoue, T. Kaito, S. Ohtsuka, *Research and development of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels for Sodium Cooled Fast Breeder Reactor Fuels*, Materials for Generation IV Nuclear Reactors, NATO Advanced Study Institute, Cargese, Corsica, France, Sept. 24 – Oct. 6, 2007.

[Inoue 2008] M. Inoue, T. Kaito, S. Ohtsuka, *Research and development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for sodium cooled fast breeder reactor fuels*, V. Ghetta et al. (eds.), Materials Issues for Generation IV Systems, 2008.

[Kaito 2006] Kaito et al., United States Patent, *Method for Producing Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steel Tube*, Patent No. US 7,141,209 B2, Date of Patent Nov. 28, 2006.

[Kazimierzak 2011] B. Kazimierzak, *High-Chromium ODS Steels IDEFIX experience*, Proceedings of DIANA I workshop "*Dispersion Strengthened steels for advanced nuclear applications*", Aussois (France) April 4–8, 2011.

[Klueh 2005] R.L. Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman, D.T. Hoelzer, *Oxide dispersion strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys*, Journal of Nuclear Materials 341 (2005) 103–114.

[Lambard 2000] V. Lambard, *Développement d'une nouvelle nuance martensitique ODS pour utilisation sous rayonnement à haute température*, Thèse de doctorat, Université Paris sud Orsay, 2000.

[Larson 2001] D.J. Larson, P.J. Maziasz, I-S. Kim, K. Miyahara, *Three dimensional atom probe observation of nanoscale titanium-oxygen clustering in an oxide-dispersion-strengthened Fe-12Cr-3W-0,4Ti + Y_2O_3 ferritic alloy*, Scripta Materialia 44 (2001) 359-364.

[Lindau 2002] R. Lindau, A. Möslang, M. Schirra, P. Schlossmacher, M. Klimenkov, *Mechanical and microstructural properties of a hipped RAFM ODS-steel*, Journal of Nuclear Materials 307–311 (2002) 769–772.

[McClintock 2009] D.A. McClintock, M.A. Sokolov, D.T. Hoelzer, R.K. Nanstad, *Mechanical properties of irradiated ODS-EUROFER and nanocluster strengthened 14YWT*, Journal of Nuclear Materials 392 (2009) 353–359.

[Miller 2004] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik, K.F. Russell, *Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957*, Journal of Nuclear Materials 329-333 (2004) 338-341.

[Miller 2006] M.K. Miller, K.F. Russell, D.T. Hoelzer, *Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys*, Journal of Nuclear Materials 351 (2006) 261–268

[Nanstad 2009] R.K. Nanstad, D.A. McClintock, D.T. Hoelzer, L. Tan, T.R. Allen, *High temperature irradiation effects in selected Generation IV structural alloys*, Journal of Nuclear Materials 392 (2009) 331–340.

[Narita 2004] T. Narita, S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka, T. Kobayashi, *Development of Two-Step Softening Heat Treatment for Manufacturing 12Cr–ODS Ferritic Steel Tubes*, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 41, No. 10, p. 1008–1012 (October 2004).

[Ohtsuka 2004] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita, 2004, *Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents*, Journal of Nuclear Materials 329-333(1):372-376.

[Okuda 1995] T. Okuda, M. Fujiwara, *Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel,* J. Mater. Sci. Lett. 14 (1995) 1600-1603.

[Parmentier 2001] P. Parmentier, *Etude de la mise en forme de différentes nuances d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes (ODS)*, Document Technique, SE2M/LETRAM/ 01-DT-015, 2011.

[Parmentier 2002] P. Parmentier, A. Alamo, N. Llorca, *Optimisation de l'élaboration et de la mise en forme d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes (ODS)*, Matériaux 2002.

[Petit 2005] M.-A. Petit, Y. de Carlan, *Métallurgie structurale des deux aciers martensitiques Fe-10/11Cr, relations avec leurs propriétés de fluage*, Note Technique, DMN/SRMA/LA2M/NT/2005-2709/A, 2055.

CONFIDENTIEL

[Praud 2012] M. Praud, *Plasticité d'aciers renforcés par nano-précipitation*, Thèse de doctorat, Université Toulouse 3, 2012.

[Ratti 2009a] M. Ratti, *Développement de nouvelles nuances d'aciers ferritiques / martensitiques pour le gainage d'éléments combustibles des Réacteurs à Neutrons Rapides au sodium*, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.

[Ratti 2009b] M. Ratti, D. Leuvrey, M.-H. Mathon, Y. de Carlan, *Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials*, Journal of Nuclear Materials 386-388 (2009) 540-543.

[Réglé 1994] H. Réglé, *Alliages ferritiques 14/20% de chrome renforcés par dispersion d'oxydes : effet des procédés de mise en forme sur les textures de déformation, la recristallisation et les propriétés de traction,* Thèse de doctorat, Université Paris Sud Orsay, 1994.

[Rios 1987] P. R. Rios, *A Theory for Grain Boundary Pinning by Particles*, 1987, Acta Metallurgica, vol. 35, p. 2805.

[Sandim 2010] H.R.Z. Sandim, R.A. Renzetti, A.F. Padilha, D. Raabe, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Moslang, *Annealing behavior of ferritic–martensitic 9%Cr–ODS–Eurofer steel*, Materials Science and Engineering A 527 (2010) 3602–3608.

[Smith 1948] C. S. Smith, *Grains, Phases and Interfaces : An Interpretation of Microstructure*, 1948, Trans. Amer. Inst. Min Metal. Engers, vol. 175, p. 15.

[Steckmeyer 2010] A. Steckmeyer, M. Praud, B. Fournier, J. Malaplate, J. Garnier, J.L. Béchade, I. Tournié, A. Tancray, A. Bougault, P. Bonnaillie, *Tensile properties and deformation mechanisms of a 14Cr ODS ferritic steel*, Journal of Nuclear Materials 405 (2010) 95–100.

[Toualbi 2010] L. Toualbi, E. Kalokthina, G. André, D. Menut, J.-L. Béchade, B. Radiguet P. Pareige, Y. de Carlan, *Mécanismes mis en jeu lors de la mécanosynthèse des ODS : apport de la SAT et de la diffraction de rayons X et de neutrons,* MATERIAUX 2010 – 18-22 octobre 2010 – Nantes, France.

[Toualbi 2011] L. Toualbi, M. Ratti, G. André, F. Onimus, Y. de Carlan, *Use of neutron and X-ray diffraction to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials*, Journal of Nuclear Materials 417 (2011) 225–228.

[Ukai 2002a] S. Ukai, M. Fujiwara, *Perspective of ODS alloys application in nuclear environments*, Journal of Nuclear Materials 307-311 (2002) 749-757.

[Ukai 2002b] S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda, T. Kobayashi, *Development of 9Cr-ODS Martensitic Steel Claddings for Fuel Pins by means of Ferrite to Austenite Phase Transformation*, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 39, No. 7, p. 778–788 (July 2002).

[Ukai 2004] S. Ukai, T. Narita, A. Alamo, P. Parmentier, *Tube manufacturing trials by different routes in 9CrW-ODS martensitic steels*, Journal of Nuclear Materials 329–333 (2004) 356–361.

[Ukai 2009] S. Ukai, S. Ohnuki, S. Hayashi, T. Kaito, M. Inoue, A. Kimura, T. Fujisawa, T. Okuda, F. Abe, *Super ODS steels R&D for fuel cladding of next generation nuclear systems, 10) Cladding tube manufacturing and summary*, Proceedings of ICAPP '09 Tokyo, Japan, May 10-14, 2009.

CONFIDENTIEL

[Yvon 2009] P. Yvon, F. Carré, *Structural materials challenges for advanced reactor systems*, J. Nucl. Mater. 385 (2009) 217–222.

CONFIDENTIEL

Chapitre 2

Matériaux et Techniques Expérimentales

De nombreux matériaux ODS, principalement sous forme de tube, ont été étudiés. Pour simplifier la lecture, le premier paragraphe présente un tableau récapitulatif des nuances, codes et états métallurgiques des différents matériaux apparaissant dans ce manuscrit.

Le second paragraphe introduit les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser la microstructure des tubes ODS. La microscopie à différentes échelles (microscopie optique, microscopie électronique à balayage et en transmission) permet de suivre les évolutions microstructurales à différents états d'avancement de la gamme de mise en forme. La Diffraction de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) permet de déterminer la taille et la fraction volumique des nano-précipités. Les techniques de dilatométrie et de diffraction des rayons X au rayonnement Synchrotron sont complémentaires dans l'étude des transformations de phase de la nuance ODS martensitique. Enfin, les propriétés mécaniques sont évaluées par des campagnes d'essais de traction.

2.1. Matériaux de l'étude

Le Tableau 2-1 résume les compositions chimiques et les états métallurgiques des matériaux étudiés et permet de lister les codes SRMA correspondant.

Nuance	Géométrie	Etat métallurgique	Code SRMA	Gamme de mise en forme			
				Traitement thermique initial	Traitements thermiques intermédiaires	Traitement thermique final	Taux de réduction par passe
Fe-9Cr-1W	barre	ferritique	J04 / J24	1050°C/1h + refroidissement lent	/	/	/
	tube	ferritique brut de laminage	J95-M1	1050°C/1h + refroidissement lent	1050°C/1h + refroidissement lent	/	~20-25%
		(ferrito-)martensitique	J95-M2			900°C/30min + refroidissement rapide + 750°C/1h	
		(ferrito-)martensitique	J95-M3			1050°C/30min + refroidissement rapide + 750°C/1h	
		(ferrito-)martensitique	J95-M4			1200°C/30min + refroidissement rapide + 750°C/1h	
		ferritique	J95-M5			1050°C/30min + refroidissement lent	
		ferritique écroui revenu	J35	1250°C/30min + refroidissement lent	1200°C/1h + refroidissement lent	750°C/1h	~12-26%
		ferritique brut de laminage	K30-M1	1050°C/1h + refroidissement lent	1050°C/1h + refroidissement lent	/	~20-25%
		austénitisé brut de trempe	K30-M1 + TTh			1050°C/30min + refroidissement rapide	
Fe-14Cr-1W	barre	ferritique	J05 / F43	1050°C/1h + refroidissement lent	/	/	/
	tube	ferritique écroui revenu	J37	1150°C/30min + refroidissement lent	1200°C/1h + refroidissement lent	750°C/1h	~20-25%
		ferritique brut de laminage	K12-M1	1250°C/30min + refroidissement lent	1200°C/1h + refroidissement lent	/	~20-40%
		ferritique écroui revenu	K12-M2			750°C/1h	

Tableau 2-1 : Correspondance entre les nuances, les états métallurgiques et les codes SRMA des matériaux de l'étude.

CONFIDENTIEL

2.2. Caractérisations microstructurales

2.2.1. Microscopie optique

L'analyse métallographique consiste à caractériser la microstructure au moyen d'un microscope optique. Les échantillons sont enrobés dans une résine conductrice puis polis mécaniquement sur du papier en carbure de silicium et avec de la pâte diamantée (polissage à 9 µm puis 3 µm). Pour finir, les échantillons sont polis sur une table vibrante au moyen d'une solution de silice colloïdale (OP-S) pendant plusieurs heures.

Une attaque chimique permet de révéler les joints de grains. Selon la nuance observée, la solution d'attaque est différente : les échantillons de la nuance ODS martensitique sont attaqués chimiquement à l'aide d'une solution Villela (20 mL d'acide picrique, 8 mL d'acide chlorhydrique, 100 mL d'éthanol) ; les échantillons de la nuance ODS ferritique sont attaqués chimiquement à l'aide d'une solution composée de 2 g de chlorure de cuivre II ($CuCl_2$), de 40 mL d'acide chlorhydrique et de 50 mL d'éthanol. La surface polie des échantillons est frottée avec un coton imbibé de la solution d'attaque.

Les micrographies optiques présentées correspondent à des coupes longitudinales, qui permettent une observation de l'épaisseur du tube dans le plan (DL, DR) (Figure 2-3.b).

2.2.2. Dureté

Les observations métallographiques sont complétées par des mesures de dureté. La dureté globale d'un échantillon correspond à la moyenne de cinq mesures de dureté Vickers effectuées sous une charge de 1 kg.

Afin de mettre en évidence l'homogénéité des échantillons prélevés à différentes étapes de la gamme de mise en forme, des filiations sont réalisées depuis le bord interne du tube vers le bord externe.

2.2.3. Microscope Electronique en Transmission

Le Microscope Electronique en Transmission (MET) permet d'analyser le faisceau transmis par un échantillon, sous forme de lame mince, placé dans un faisceau d'électrons accélérés. Cet outil de caractérisation permet d'étudier les microstructures très fines des matériaux ODS et d'observer les précipités nanométriques et les réseaux de dislocations.

Les échantillons ODS ont été amincis par polissage mécanique jusqu'à 100 µm, puis des lames ont été prélevées, sous forme de disques de 3 mm de diamètre, et électropolies à -10°C dans une solution d'acide perchlorique (10%) et d'éthanol (90%).

Les clichés MET présentés dans ce travail qui correspondent à des coupes transversales, sont issus d'échantillons amincis selon une surface perpendiculaire à l'axe du tube : l'observation se fait selon le plan (DR, DT) (Figure 2-3.a). Les coupes longitudinales sont issues d'un amincissement selon un plan perpendiculaire à la direction orthoradiale (DR). L'observation se fait alors selon le plan (DL, DT) (Figure 2-1).

CONFIDENTIEL

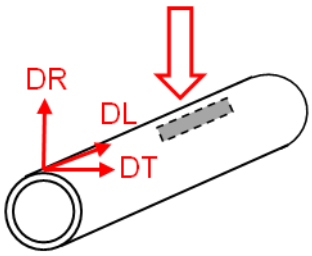


Figure 2-1 : Schéma de l'amincissement des lames minces pour les observations MET des coupes longitudinales.

2.2.4. Microscope Electronique à Balayage

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) permet d'analyser le faisceau réfléchi par un échantillon massif placé dans un faisceau d'électrons. Le faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser. En fonction des détecteurs, l'analyse du faisceau réfléchi permet la reconstruction de la topographie de l'échantillon, l'analyse chimique et la détermination des orientations cristallographiques des grains.

Le mode de détection classique consiste à analyser les électrons secondaires, issus d'une ionisation des atomes en surface de l'échantillon. La quantité d'électrons secondaires émis dépend de l'angle d'incidence entre le faisceau d'électrons primaires et la surface de l'échantillon. Ces électrons permettent donc d'obtenir un contraste topographique. Ce mode d'imagerie est idéal pour les analyses fractographiques, c'est-à-dire l'observation des faciès de rupture.

L'analyse des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir un contraste chimique de la zone observée. En effet, les électrons rétrodiffusés sont issus de l'interaction quasi-élastique des électrons primaires avec les atomes de l'échantillon, et sont sensibles à la nature chimique des atomes. Le rendement de cette interaction dépend du numéro atomique. Les atomes les plus lourds ré-émettent un plus grand nombre d'électrons rétrodiffusés que les atomes légers.

Ces deux modes d'observations permettent donc de caractériser la topographie de l'échantillon et d'obtenir un contraste chimique de la surface.

L'analyse de la diffraction des électrons rétrodiffusés permet de caractériser l'orientation cristallographique des grains en surface de l'échantillon. Le principe de ce mode d'imagerie est détaillé dans le paragraphe ci-dessous.

2.2.5. Electron BackScattered Diffraction

2.2.5.1. Principe de l'analyse

Tout comme pour l'analyse métallographique, les échantillons analysés en EBSD (*Electron BackScattered Diffraction*) sont polis mécaniquement au papier de carbure de silicium et avec de la pâte diamantée, puis ils subissent un polissage de finition sur une table vibrante au moyen d'une solution de silice colloïdale (OP-S) pendant plusieurs heures (entre 4h et 24h).

Pour l'observation, l'échantillon est incliné d'un angle de 70° par rapport au faisceau incident. Les électrons incidents qui sont en condition de Bragg avec les différentes familles de plans atomiques sont diffractés. Pour chaque famille de plans, les électrons diffractés forment un cône de diffraction. L'intersection entre les cônes de diffraction et le système d'acquisition, composé d'un écran de

CONFIDENTIEL

phosphore couplé à une caméra, permet d'imager les bandes de Kikuchi. L'indexation des bandes de Kikuchi permet d'associer à chaque bande le plan cristallographique diffractant correspondant. La détermination de l'orientation de ces différents plans cristallographiques dans le repère de l'écran permet de remonter à l'orientation de ces plans cristallographiques dans le repère de l'échantillon [Gey 2006]-[Baudin 2011].

Cette technique de caractérisation permet de déterminer l'orientation cristallographique locale de l'échantillon analysé.

2.2.5.2. Analyse des cartographies

Un grand nombre d'informations peuvent être tirées de l'analyse des cartographies obtenues en EBSD. L'indexation des bandes de Kikuchi permet de déterminer, pixel par pixel, l'orientation cristallographique du pixel analysé. La comparaison locale des orientations cristallographiques permet de définir un critère de désorientation angulaire.

C'est à partir de ce critère que sont définis les joints de grains. Généralement, on considère que lorsque la désorientation angulaire entre deux pixels est supérieure à 15°, c'est le signe de la présence d'un joint de grains. Il est ainsi possible de reconstruire numériquement les joints qui séparent les grains. Les cartographies d'orientations peuvent donc être analysées en termes de morphologie et de taille des grains. Il est alors possible de corréler la microstructure à la texture cristallographique locale.

Un dépouillement plus fin des cartographies EBSD consiste à étudier les désorientations angulaires à l'intérieur de chaque grain. Ces désorientations manifestent la présence de parois de dislocations, ou de sous-joints de grains, qui ont pu être induits par la déformation plastique.

GND (*Geometrically Necessary Dislocations*) : les dislocations géométriquement nécessaires pour accommoder les désorientations du réseau cristallin sont caractérisables par des mesures EBSD, à partir justement de ces désorientations angulaires quantifiées au sein des grains.

SSD (*Statistically Stored Dislocations*) : au contraire, les dislocations statistiquement stockées ne peuvent pas être quantifiées sur les cartographies EBSD, car elles n'induisent pas de désorientations cristallographiques locales. Par contre, elles sont visibles sur les clichés réalisés en Microscopie Electronique en Transmission (MET).

Sous-joints de grains : les joints de grains faiblement désorientés, qui contiennent des amas de dislocations de type GND, sont détectables dans les cartographies d'orientations EBSD. Les sous-joints de grains de certains alliages peuvent évoluer, dans certaines conditions thermomécaniques, vers la formation d'un joint de grains à plus grand angle. La mobilité des sous-joints est fonction de leur désorientation : plus l'angle augmente, plus le sous-joint est mobile. Inversement, la mobilité des joints à grand angle (> 15°) est relativement indépendante de l'angle (excepté certains joints dits « spéciaux »).

Deux méthodes d'analyse permettent de déterminer les hétérogénéités locales d'orientation : l'analyse des orientations entre pixels voisins (KAM), et la comparaison de l'orientation moyenne du grain par rapport à l'orientation de chacun de ses pixels (GOS).

CONFIDENTIEL

KAM (*Kernel Average Misorientation*) : Ce critère permet de quantifier la désorientation moyenne entre l'orientation du pixel considéré et l'orientation de chaque pixel du périmètre du kernel lié à ce pixel (Figure 2-2). Les désorientations supérieures à la valeur choisie pour définir un joint de grains sont exclues du calcul du KAM. Le KAM s'exprime en degrés et est associé à un pixel.

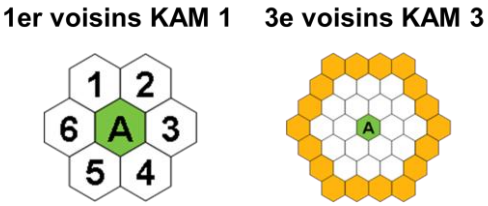


Figure 2-2 : Schéma du critère de Kernel Average Misorientation.

En fonction de la taille des grains et de la résolution de la cartographie, c'est-à-dire du pas de mesure utilisé pour l'acquisition des données, il peut être intéressant de faire varier la taille du kernel. Par exemple, pour l'analyse de grains nanométriques, il faut s'assurer que la taille du kernel est inférieure à la taille du grain.

GOS (*Grain Orientation Spread*) : Ce critère permet de quantifier la désorientation moyenne entre l'orientation moyenne du grain et l'orientation de chaque pixel du grain considéré. Il s'exprime en degrés et à un grain est associée une valeur du GOS : c'est une information plus globale que le KAM. Ce critère permet de caractériser l'homogénéité de l'orientation d'un grain.

L'analyse des désorientations intragranulaires est très utile pour la compréhension des mécanismes d'évolution de la microstructure sous l'influence de la déformation plastique, d'une transformation de phases, de la recristallisation, *etc*… Par exemple, un grain recristallisé est caractérisé par une valeur de GOS très faible : les désorientations internes sont quasiment nulles. Au contraire, un grain présentant de forts gradients de désorientation intragranulaire pourra, dès les premiers stades du chauffage, donner naissance à des germes de recristallisation (*cf.* chapitre 1).

L'étude des cartographies EBSD d'échantillons prélevés à différents stades de la gamme de transformation permet d'appréhender les mécanismes de déformation en termes de morphologie granulaire, de texture cristallographique et d'énergie stockée. Cette dernière peut être évaluée indirectement à partir des mesures KAM et GOS, et va servir de moteur à une évolution microstructurale de type recristallisation. Cependant, il convient de signaler que ces analyses sont locales : la pertinence des résultats est fonction de la taille des cartographies par rapport à la taille moyenne des grains, c'est-à-dire par rapport au nombre de grains analysés.

Les coupes dites transversales correspondent à une observation de la surface perpendiculaire à l'axe du tube, et comprennent donc les directions radiale (DR) et orthoradiale (DT) (Figure 2-3.a). Les coupes longitudinales correspondent à une observation de l'épaisseur du tube ; elles comprennent la direction parallèle à l'axe (DL) et la direction radiale (DR) (Figure 2-3.b).

CONFIDENTIEL

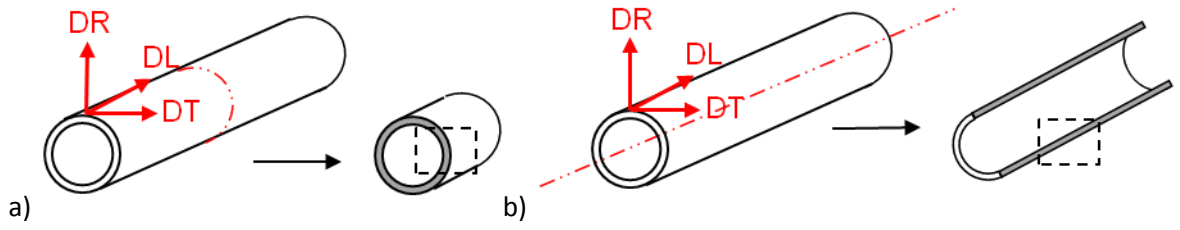


Figure 2-3 : Schéma des découpes pour les observations a) de coupes transversales, et b) de coupes longitudinales.

Le code couleur choisi pour représenter les cartographies correspond à la représentation classique basée sur les couleurs du triangle standard. La couleur de chaque pixel de la cartographie est associée à la direction cristallographique parallèle à la direction du filage ou du laminage (axe du tube, DL). Les figures de pôles sont déterminées à partir des orientations mesurées sur l'ensemble des grains analysés. Elles permettent de visualiser les orientations cristallographiques préférentielles. Pour les échantillons issus d'une coupe transversale, la direction de filage ou de laminage est au centre des figures de pôles. Pour les échantillons issus d'une coupe longitudinale, les figures de pôles sont représentées dans le plan (DL, DR).

2.2.6. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) permet de caractériser les différentes phases cristallines au sein d'un échantillon de composition chimique connue. Dans le cadre de cette étude, la diffraction de rayons X a été utilisée pour suivre l'évolution des raies de diffraction caractéristiques des différentes phases cristallines de la nuance ODS martensitique. Le suivi des raies de diffraction au cours d'un cycle thermique permet de visualiser en temps réel les transformations de phase en fonction de la température.

Cette analyse a été réalisée sur la ligne DIFFABS du Synchrotron Soleil avec une énergie de 12 keV (10^{11}-10^{12} photons/s) et une taille de faisceau de 300 µm x 400 µm. Deux cycles thermiques ont été appliqués à deux échantillons distincts. La montée en température, avec une vitesse de chauffage de 1°C/s, permet de visualiser la transformation de phase ferrite/austénite. Une vitesse de refroidissement lente (0,05°C/s) a été appliquée pour observer la transformation austénite/ferrite ; et une vitesse de refroidissement rapide (2°C/s) a permis de visualiser la transformation austénite/martensite.

2.2.7. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles

2.2.7.1. Principe de la méthode

La technique de Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA) consiste à envoyer un faisceau de neutrons sur un échantillon, et à mesurer la distribution du faisceau diffusé dans un faible domaine angulaire (de l'ordre de 5°). La diffusion des neutrons résulte de deux contributions distinctes : l'interaction nucléaire entre les neutrons et les noyaux des atomes ; et l'interaction magnétique entre le spin des neutrons et le moment magnétique des atomes [Mathon 1997].

CONFIDENTIEL

La présence de particules d'oxydes non magnétiques induit une modification de la contribution nucléaire. L'évolution de l'intensité diffusée *I* en fonction du vecteur de diffusion *q*[1] permet de remonter à la distribution de tailles de ces particules.

Ainsi, la DNPA permet de caractériser la taille d'objets nanométriques au sein d'une matrice (particules, porosité, hétérogénéités), la forme de ces objets, leur densité volumique et, dans certains cas, leur composition chimique.

2.2.7.2. Protocole expérimental

La campagne de DNPA a été réalisée sur l'instrument PAXY du Laboratoire Léon Brillouin à Saclay. Le multi-détecteur se compose de 128 x 128 cellules de 5 x 5 mm², et peut se déplacer dans une enceinte sous vide pour être positionné à une distance comprise entre 1 m et 7 m par rapport à l'échantillon analysé (Figure 2-4). Deux configurations complémentaires ont été utilisées afin de couvrir un plus grand domaine de vecteur de diffusion : une configuration dans laquelle le détecteur est placé à 2 m de l'échantillon et une configuration à 5 m, qui correspondent respectivement à des longueurs d'onde de 6 Å et 9 Å.

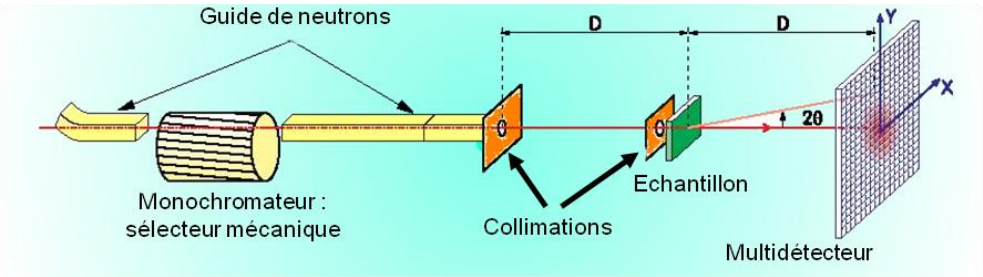


Figure 2-4 : Schéma d'un spectromètre pour diffusion aux petits angles [Ratti 2009].

L'échantillon est soumis à un champ magnétique horizontal et perpendiculaire au faisceau de neutrons incidents, qui permet l'alignement de tous les moments magnétiques atomiques. Ainsi, l'intensité diffusée mesurée dans la direction perpendiculaire au champ correspond à une contribution magnétique maximale ; et l'intensité mesurée dans la direction parallèle correspond à une contribution magnétique nulle, c'est-à-dire uniquement à la contribution nucléaire. La différence de ces deux intensités permet d'extraire la contribution magnétique.

Cependant, les échantillons analysés en DNPA se présentent sous forme de tubes écrasés. L'anisotropie morphologique et cristallographique marquée de certains échantillons (Figure 2-5) ne permet pas un traitement conventionnel des résultats de DNPA. Le dépouillement dans les directions perpendiculaire et parallèle au champ magnétique ne peut pas être réalisé : il faut réaliser un dépouillement isotrope des données. Il n'est pas possible de déconvoluer les contributions nucléaire et magnétique. Il est donc nécessaire de faire une supposition sur la stœchiométrie des nano-précipités détectés.

---

[1] Vecteur de diffusion $q = \frac{4\pi \sin\theta}{\varphi}$ avec 2θ l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde.

CONFIDENTIEL

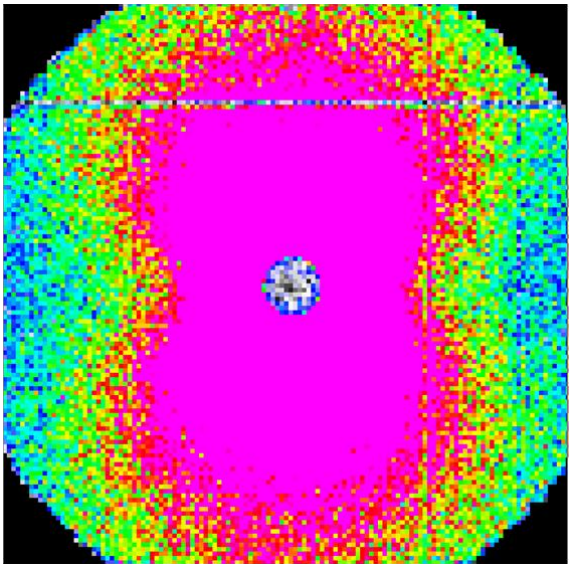


Figure 2-5 : Intensité diffusée obtenue sous un champ magnétique appliqué horizontalement pour un tube ODS ferritique Fe-14Cr-1W.

2.2.7.3. Analyse des résultats de DNPA

La première étape consiste à normaliser les spectres bruts pour s'affranchir des conditions expérimentales. En effet, l'intensité de diffusion mesurée dépend de nombreux paramètres expérimentaux, comme explicité dans [Zhong 2012]. Il est nécessaire d'appliquer un facteur de normalisation qui prend en compte l'efficacité des cellules du détecteur, l'angle solide, le flux de neutrons incident, l'intensité de diffusion du porte-échantillon, la section efficace de diffusion cohérente, et les paramètres spécifiques à l'échantillon analysé (épaisseur et facteur de transmission).

La deuxième étape comprend l'ajustement des courbes de l'intensité diffusée *I(q)* en fonction du vecteur de diffusion selon la méthode des moindres carrés. Plusieurs hypothèses doivent être faites. Les précipités sont considérés répartis de façon homogène dans la matrice et présentent une même forme et une même composition chimique sur le domaine de tailles détectées en DNPA (jusqu'à 20 nm). En l'occurrence, les précipités sont supposés de type $Y_2Ti_2O_7$. Une distribution de taille gaussienne est choisie [Mathon 1997].

Dans un premier temps, les données des deux configurations de mesures sont regroupées. Les spectres *I(q)* présentent une forte décroissance à très petits *q*, qui correspond aux hétérogénéités de la microstructure (joints de grains, précipités supérieurs à plusieurs dizaines de nanomètres). On dit que l'intensité suit une loi de Porod :

$$I \propto \frac{A}{q^4} + Bruit\ de\ Fond$$

La diffusion incohérente, qui correspond au bruit de fond de la matrice, peut être déduite de cette expression et retirée.

CONFIDENTIEL

Si la matrice contient des particules nanométriques, alors l'intensité décroît ensuite moins vite. Le reste du signal, à plus grands angles, correspond à la contribution d'une ou plusieurs distributions de taille de particules, distributions supposées gaussiennes (Figure 2-6) :

$$h(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{\frac{-(r-R_m)^2}{2\sigma^2}}$$

Où R_m est le rayon moyen, et σ l'écart-type.

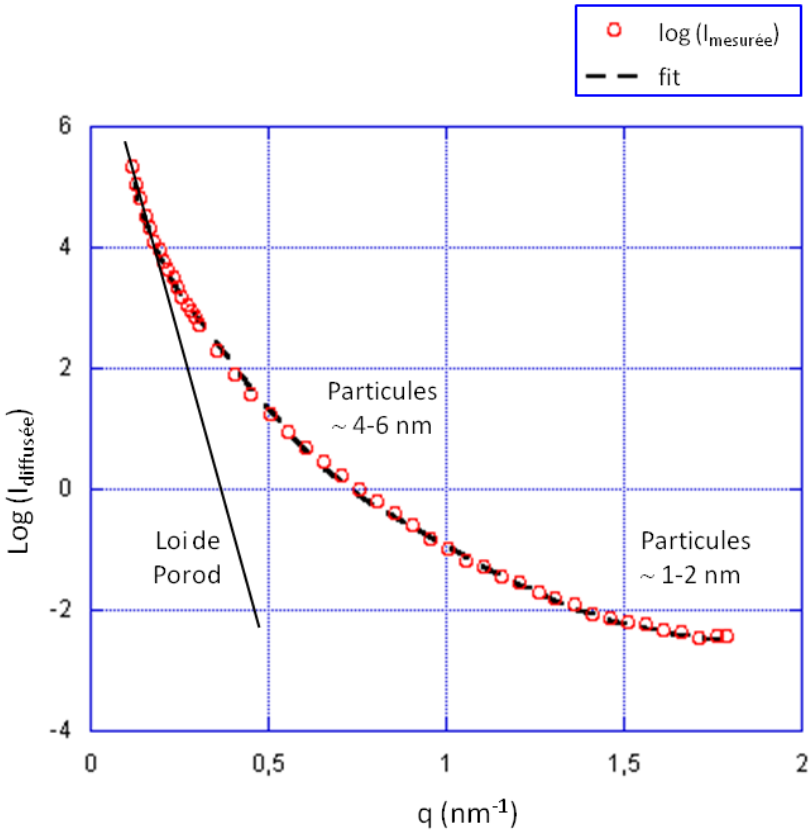


Figure 2-6 : Ajustement d'un spectre de DNPA via l'utilisation d'une loi de Porod et de deux distributions gaussiennes.

L'ajustement des spectres permet de déterminer, pour chaque échantillon, les rayons moyens des populations détectées, les écarts-type, la proportion de chacune des populations et une constante *C*, caractéristique de la fraction volumique totale. L'intensité diffusée peut alors être décrite à travers l'expression :

$$I \propto (f_p.h_1(r) + (1-f_p).f_2(r)) \times C$$

La fraction volumique totale f_{pT} est égale à :

$$f_{pT} = \frac{e^{-C}}{\Delta\rho^2}$$

CONFIDENTIEL

Dans notre cas, les contributions nucléaire et magnétique n'ayant pas pu être déconvoluées, le contraste isotrope $\Delta\rho^2$ comprend à la fois le contraste nucléaire et magnétique :

$$\Delta\rho^2 = \Delta\rho^2_{nucléaire} + \langle \sin^2 \alpha \rangle \Delta\rho^2_{magnétique}$$

En se basant sur l'hypothèse de particules de type $Y_2Ti_2O_7$, les valeurs des contrastes nucléaires et magnétiques sont calculables [Mathon 2012]. On peut alors en déduire la fraction volumique des précipités détectés et le nombre N_V de particules d'une population donnée par unité de volume :

$$N_V = \frac{3\pi}{4} \cdot \frac{f_p}{(3\sigma^2 + R_m^2).R_m}$$

2.3. <u>Dilatométrie</u>

La dilatométrie est une méthode d'analyse thermique qui permet d'enregistrer les variations dimensionnelles d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Les transformations allotropiques se traduisent par un décrochement de la courbe de dilatométrie, induit par la différence des coefficients de dilatation des deux phases. L'analyse des courbes permet donc de déterminer les températures de début et de fin de transformation de phases, ainsi que les proportions de phases transformées pour une température donnée. C'est à partir de ces courbes de dilatométrie que l'on peut tracer le diagramme de Transformation en Refroidissement Continu (TRC) caractéristique de la nuance ODS martensitique étudiée.

L'appareil utilisé est un dilatomètre de trempe DT1000 de marque ADAMEL-LHOMARGY, dont la gamme de température s'étend entre -150°C et 1350°C. L'originalité de ce dilatomètre réside dans l'étendue des vitesses de chauffage et de refroidissement proposées. De très grandes vitesses de chauffage peuvent être atteinte grâce au four à très faible inertie thermique, constitué de deux lampes tubulaires en quartz à filament de tungstène : la vitesse maximale atteignable est de 200°C/s. Les vitesses de refroidissement les plus grandes sont assurées par un système cryogénique qui injecte un gaz d'hélium refroidi dans un serpentin plongé dans de l'azote liquide : la vitesse de refroidissement maximale est de l'ordre de 500°C/s. Les mesures de températures se font via un thermocouple de type K (couple Cr-Ni / Al-Ni) soudé directement sur l'éprouvette. Le pilotage thermique peut donc s'effectuer par un contrôle direct de la température de l'éprouvette, ce qui permet un temps de réponse négligeable. Ce dilatomètre permet de travailler sous vide primaire ou sous un balayage d'hélium qui permet d'éviter l'oxydation ou la décarburation de l'échantillon pendant le maintien en température.

Les échantillons utilisés pour déterminer le diagramme TRC de la nuance ODS martensitique sont des barreaux rectangulaires de 12x2x2mm^3 prélevés dans la barre ODS après filage. Pour la détermination des températures de début et de fin de transformation au chauffage, la vitesse de chauffage choisie est relativement lente, de l'ordre de 10°C/s, afin de se rapprocher des conditions d'équilibre. Les vitesses de refroidissement sont comprises entre 100°C/s et 0,05°C/s. L'atmosphère pendant le maintien en température est un balayage d'hélium.

CONFIDENTIEL

2.4. Traitements thermiques

La majorité des traitements thermiques ont été réalisés dans un four PYROX 2, dont la gamme de température s'étend entre 20°C et 1400°C. Ce four permet la mise en œuvre de refroidissements rapides (trempes) puisque l'enceinte contenant les échantillons peut être amenée dans une zone froide, c'est-à-dire refroidie par une circulation d'eau, et refroidie en parallèle par l'injection d'un gaz froid dans l'enceinte. La vitesse de chauffage maximale, qui correspond à l'introduction de l'enceinte contenant les échantillons dans le four préchauffé, est de 140°C/min. L'acquisition des températures se fait via un thermocouple de type S (couple Pt / Pt 10% Rh) positionné à proximité de l'échantillon. Pour l'ensemble des échantillons recuits, l'atmosphère de travail choisie était un balayage d'hélium. Pour les recuits réalisés au-delà de 1300°C, un deuxième four a été utilisé. La vitesse de chauffage maximale est bien plus faible, autour de 15°C/min.

2.5. Traction

2.5.1. Dépouillement des essais de traction

La campagne d'essais de traction a été menée sur une machine électromécanique INSTRON. Selon la géométrie des éprouvettes, deux cellules de force ont été utilisées : une petite cellule de 2 kN pour la géométrie tuile (surface utile de 1 mm²) et une cellule de 20 kN pour la géométrie anneau (surface utile de 2 mm²). La taille réduite des éprouvettes n'a pas permis l'utilisation d'extensomètre : la déformation est déterminée par la mesure du déplacement de la traverse.

Les essais ont été réalisés avec une vitesse de déformation de 5.10^{-4} s^{-1} pour des températures comprises entre -100°C et 700°C. Les éprouvettes ont été plongées dans une enceinte contenant de l'azote liquide pour les essais en froid. Les essais à haute température ont été réalisés grâce à un four à lampes amovible.

Le dépouillement des courbes force-déplacement consiste, dans un premier temps, à s'affranchir de la raideur de la machine. Un recalage de la pente élastique est réalisé grâce au module d'Young de l'échantillon (Tableau 2-2), déterminé dans une étude précédente, via des mesures de fréquences de résonance effectuées sur un certain nombre de nuances ODS [Leblond 2008]. Toutes les courbes présentées sont dépouillées de façon conventionnelle, sans prendre en compte la striction de l'éprouvette.

E (GPa)	-100°C	-50°C	-20°C	20°C	400°C	600°C	650°C	700°C
Fe-9Cr-1W	235	232	230	225	200	175	170	160
Fe-14Cr-1W	238	235	233	228	200	175	165	155

Tableau 2-2 : Valeurs de module d'Young pour les nuances ODS martensitiques Fe-9Cr-1W et ferritiques Fe-14Cr-1W.

2.5.2. Géométrie des éprouvettes

Deux directions de sollicitation ont été testées : la direction longitudinale, via des éprouvettes en forme de tuile, prélevées dans la direction de l'axe du filage et du laminage ; et la direction orthoradiale (ou circonférentielle), au moyen d'éprouvettes en forme d'anneau (Figure 2-7).

CONFIDENTIEL

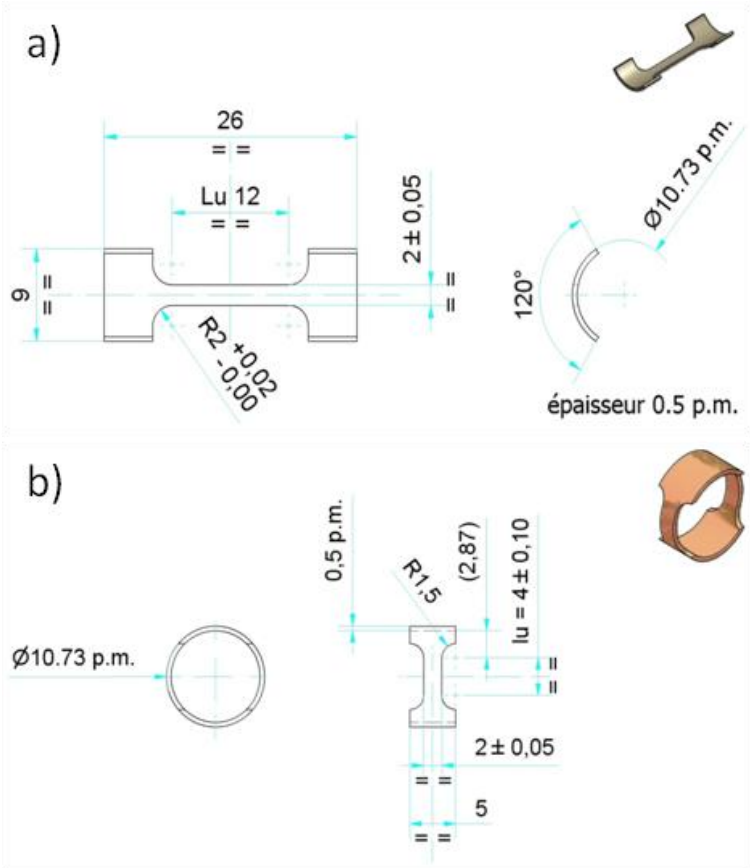


Figure 2-7 : Géométrie des éprouvettes a) tuile, et b) anneau.

La géométrie peu conventionnelle des éprouvettes anneaux a été validée numériquement [Vanegas 2012]. La zone utile de l'anneau (4 mm) concentre les contraintes : les niveaux de contraintes sont homogènes dans chaque jambe de l'anneau (Figure 2-8).

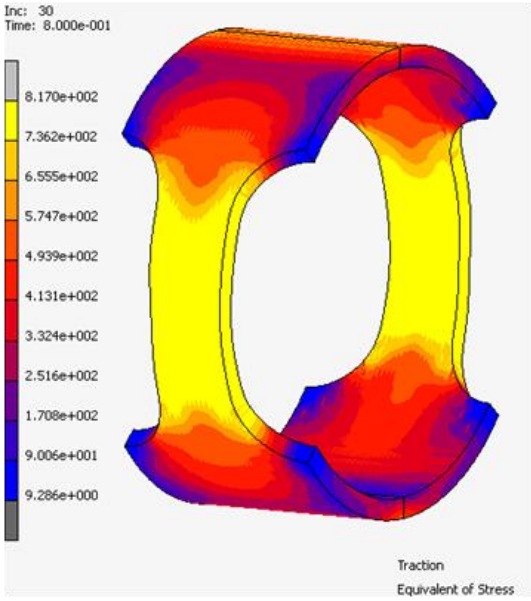


Figure 2-8 : Contraintes équivalentes de Von Misès dans l'anneau de traction en fin d'essai [Vanegas 2012].

Pour cette validation numérique, le maillage utilisé est symétrique. Il est donc normal d'obtenir des champs mécaniques symétriques entre les deux jambes de l'anneau de traction. D'ailleurs, lors d'un

CONFIDENTIEL

essai de traction numérique, les deux jambes de l'anneau cassent simultanément. Dans la pratique, ce cas n'a pas été observé : une jambe rompt systématiquement avant l'autre.

Un essai filmé de chaque côté d'une éprouvette anneau a donc été réalisé, afin de valider le comportement des jambes pendant l'essai de traction. Les images obtenues de chaque côté sont corrélées à l'image de référence, qui correspond à l'image initiale, avant déformation de l'éprouvette. L'analyse de la corrélation d'images, qui permet d'obtenir une cartographie des déformations, est encore en cours. Cependant, il semble que jusqu'à apparition de la striction, les deux jambes de l'anneau se comportent de manière similaire, comme si deux essais de traction étaient menés en parallèle. Dès l'apparition de la striction, il y a localisation des efforts et une seule de deux jambes subit l'endommagement final.

Ces résultats numériques et expérimentaux valident la géométrie anneau jusqu'au moment où l'éprouvette atteint la résistance maximale. Passée cette valeur, la courbe contrainte-déformation ne peut plus être comparée à un essai sur une éprouvette conventionnelle, de type tuile. C'est pourquoi les valeurs d'allongement uniformément réparti seront comparées même pour des géométries d'éprouvettes différentes, au contraire des valeurs d'allongements à rupture qui dépendent fortement de la géométrie de l'éprouvette utilisée.

CONFIDENTIEL

REFERENCES

[Baudin 2011] T. Baudin, *Analyse EBSD, Déformation et recristallisation des matériaux métalliques*, article référence M4139, publié le 10 mars 2011 sur le site http://www.techniques-ingenieur.fr.

[Gey 2006] N. Gey, *Acquisition de données EBSD, Pratique de l'analyse EBSD*, 20-22 juin 2006.

[Leblond 2008] T. Leblond, P. Olier, D. Nunes, D. Bossu, G. Loupias, *Comparison of properties of extruded steels reinforced or not by Y-Ti-O nanoparticles*, 3rd International Conference on Thermomechanical Processing of Steels. Padova, 2008.

[Mathon 1997] M.H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, *Experimental study and modelling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys*, Journal of Nuclear Materials 245 (1997) 224-237.

[Mathon 2012] M.H. Mathon, M. Perrut, S.Y. Zhong, Y. de Carlan, *Small angle neutron scattering study of martensitic/ferritic ODS alloys*, Journal of Nuclear Materials 428 (2012) 147–153.

[Ratti 2009] M. Ratti, *Développement de nouvelles nuances d'aciers ferritiques / martensitiques pour le gainage d'éléments combustibles des Réacteurs à Neutrons Rapides au sodium*, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.

[Vanegas 2012] E. Vanegas-Marquez, *Simulation numérique de l'essai de traction uni-axial sur éprouvette en forme d'anneau*, Note Technique, DEN/DANS/DMN/SRMA/LTMEx//2012 /Mai

[Zhong 2012] 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 des déformations dans les aciers ODS Fe-14Cr1W*, Thèse de doctorat, Université Paris Sud-11, 2012.

CONFIDENTIEL

Chapitre 3

Nuance ferritique

L'objectif de ce chapitre est de présenter le travail réalisé sur la compréhension des évolutions microstructurales lors de la mise en forme à froid d'une nouvelle nuance ODS ferritique conçue au CEA. Le premier paragraphe décrit la caractérisation de l'ébauche, état initial à partir duquel le tube final est mis en forme. Les paragraphes suivants détaillent les deux gammes de transformation mises en œuvre dans le cadre de ce travail de thèse : les gammes sont présentées puis discutées par rapport aux données de la littérature. Le dernier paragraphe évoque les perspectives de l'étude, illustrées par différents résultats expérimentaux.

3.1. Présentation générale de l'état initial

La nuance ODS ferritique CEA est élaborée à partir de poudres atomisées par Aubert&Duval, puis co-broyées sous hydrogène dans un attriteur avec une poudre de renforts sous forme d'oxydes d'yttrium (demande d'ajout de 0,3% massique d'Y_2O_3). Cette étape est réalisée par la société Plansee. Les spécifications demandées à l'atomisation des poudres sont présentées dans les Tableau 3-1 et Tableau 3-2.

Elément	Min	Visé	Max
Cr	13,7	14	14,3
W	0,8	1	1,2
Ti	0,3	0,4	0,5
C	0	0	0,01
N	0	0	0,00002
Mn	0,2	0,3	0,4
Si	0,2	0,3	0,4
Ni	0,1	0,15	0,2

Tableau 3-1 : Spécification chimique (éléments majeurs) de la nuance ODS CEA Fe-14Cr-1W.

P	S	Mo	V	Nb	Ta	Al	Co	Cu	Sn	Ag	As	Sb	O	Zr
<0,008	<0,001	<0,01	<0,02	<0,002	<0,005	<0,01	<0,005	<0,03	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,005	<0,005

Tableau 3-2 : Teneurs limites en impuretés de la nuance ODS CEA Fe-14Cr-1W.

Après l'étape de mécanosynthèse pendant laquelle les renforts d'Y_2O_3 sont dissouts dans la matrice métallique, la poudre est introduite dans une gaine en acier doux et compactée à froid. La poudre gainée est ensuite consolidée à chaud par filage. Les renforts dissouts précipitent sous forme de phases nanométriques de type (Y, Ti, O), dispersées de manière homogène dans toute la matière. D'autres phases plus massives précipitent pendant le filage à chaud (particules d'Y_2O_3, de TiO, *etc*...).

Avant de commencer le laminage à froid, qui constitue une étape délicate de l'élaboration des tubes ODS, il faut connaître l'état initial de l'ébauche tubulaire. La matière consolidée sous forme de barre pleine ODS, sur laquelle le retour d'expérience CEA est le plus important, peut être considéré comme l'état initial avant mise en forme à froid. Les microstructures obtenues lors des étapes de mise en forme seront comparées à cet état initial. Les caractérisations microstructurales et mécaniques des barres ODS ferritiques serviront de points de comparaison pour décrire l'évolution microstructurale induite par le laminage à froid.

La microstructure de la **barre ODS Fe-14Cr-1W** (*code SRMA J05*) est constituée de grains fins, allongés dans le sens du filage, dont la taille est de plusieurs microns de long contre quelques centaines de nanomètres de large (Figure 3-1). La densité de dislocations moyenne, évaluée par MET, est importante, de l'ordre de 4.10^{14} m^{-2}. Une précipitation nanométrique (de 2 à 4 nm de diamètre), associée à des précipités plus grossiers de quelques dizaines de nanomètres, a été identifiée (Figure 3-2). Les renforts les plus fins sont des oxydes complexes d'yttrium et de titane (Y, Ti, O), répartis de façon homogène. Les précipités grossiers semblent être des carbures de type $M_{23}C_6$ ou de gros oxydes (Y, Ti, O). Les oxydes grossiers sont plutôt alignés dans la direction de filage, alors que les carbures sont répartis de façon aléatoire. La densité de précipités est de l'ordre de 5.10^{22} m^{-3} [Praud 2012].

CONFIDENTIEL

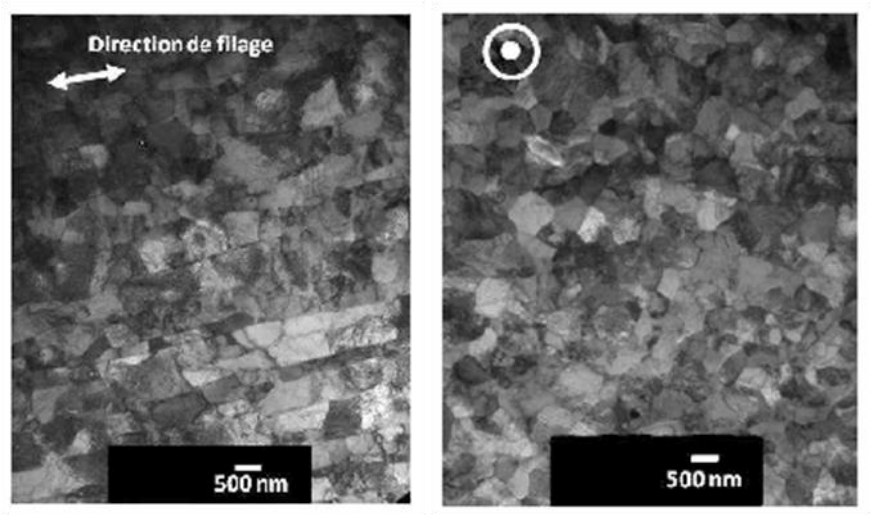


Figure 3-1 : Clichés MET de la barre ODS ferritique Fe-14Cr-1W (code SRMA J05) : a) coupe transversale, et b) coupe longitudinale [Praud 2012].

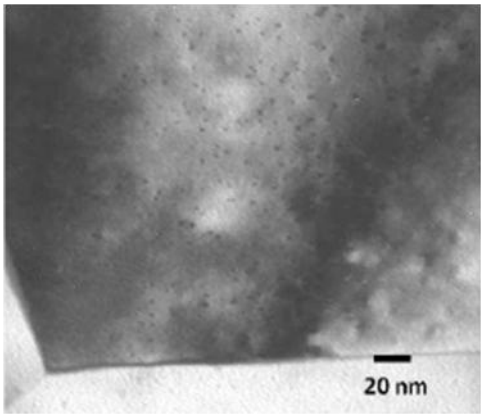


Figure 3-2 : Clichés MET (coupe longitudinale) de la barre ODS ferritique Fe-14Cr-1W (code SRMA J05) : nano-précipités [Praud 2012].

Les précipités les plus fins ont été analysés en DNPA, technique d'analyse qui permet de détecter des particules dont la taille n'excède pas 20 nm [Toualbi 2012]. Les résultats sont qualitativement en bon accord avec les observations au MET. Le diamètre moyen obtenu en DNPA est de 2,8 nm avec une densité de $9{,}4.10^{23}$ m^{-3}. Elle est légèrement supérieure à celle trouvée au MET, ce qui tendrait à indiquer que les densités évaluées à partir des clichés MET sont légèrement sous-estimées. Une deuxième population nanométrique est détectée, caractérisée par un diamètre moyen de précipité de l'ordre de 8 nm. Leur densité est bien plus faible avec près de 7.10^{21} particules par m^3.

Les analyses réalisées sur l'**ébauche tubulaire ferritique** issue du filage sur aiguille révèlent une texture cristallographique globale (mesurée en diffraction de rayons X) et locale (mesurée en EBSD) très prononcée de type fibre-α, c'est-à-dire une orientation de l'axe cristallographique <110> des grains parallèlement à l'axe du filage (Figure 3-3).

CONFIDENTIEL

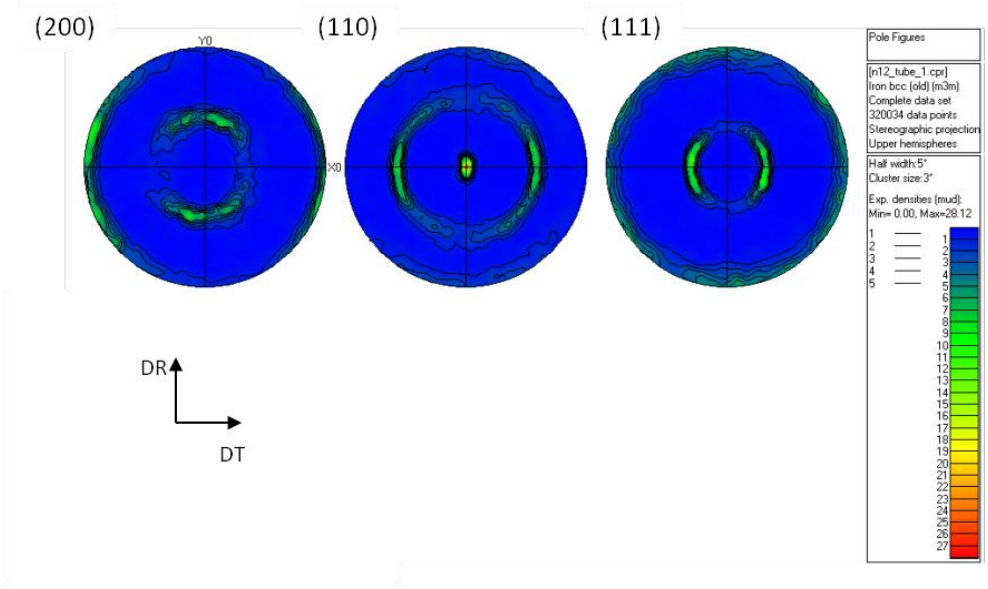


Figure 3-3 : Figures de pôles (coupe transversale) de l'ébauche tubulaire ODS Fe-14Cr-1W après filage sur aiguille et recuit à 1050°C/1h [Cayron 2009].

Les cartographies EBSD indiquent que les grains sont allongés avec une longueur moyenne de quelques micromètres (Figure 3-4.a). Les précipités observés sur l'ébauche tubulaire sont comparables à ceux observés sur la barre J05, avec une population de précipités très fins visibles aux joints de grains et en intragranulaire (taille inférieure à 10 nm, Figure 3-4.b), et une population de précipités plus gros (jusqu'à 100 nm), principalement situés aux joints de grains [Cayron 2009].

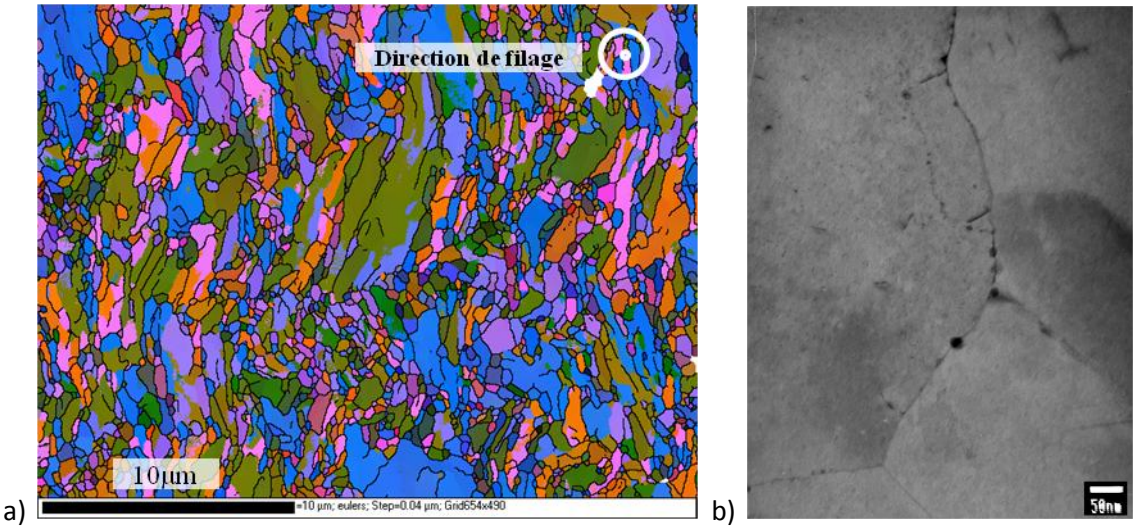


Figure 3-4 : Caractérisation microstructurale de l'ébauche tubulaire ODS Fe-14Cr-1W après filage sur aiguille et recuit à 1050°C/1h : a) cartographie EBSD (coupe transversale, code couleur des angles d'Euler), et b) cliché MET (coupe transversale, nano-précipités) [Cayron 2009].

Ces résultats indiquent que les microstructures des barres et des ébauches tubulaires ODS Fe-14Cr-1W sont similaires après extrusion. Les propriétés mécaniques n'ont pas pu être déterminées sur les ébauches tubulaires, mais elles sont vraisemblablement comparables à celles des barres ODS Fe-14Cr-1W.

Les propriétés mécaniques déterminées sur la **barre ODS Fe-14Cr-1W** (*code SRMA J05*) indiquent des résistances en traction considérables avec près de 1200 MPa à température ambiante et jusqu'à 400 MPa à 650°C. L'allongement réparti est de 9% à température ambiante, mais la ductilité chute

CONFIDENTIEL

avec l'augmentation de la température : l'allongement réparti n'est plus que de 0,4% à 750°C (Figure 3-5). De plus, les courbes de traction indiquent que les nuances ODS présentent un écrouissage très limité [Praud 2012].

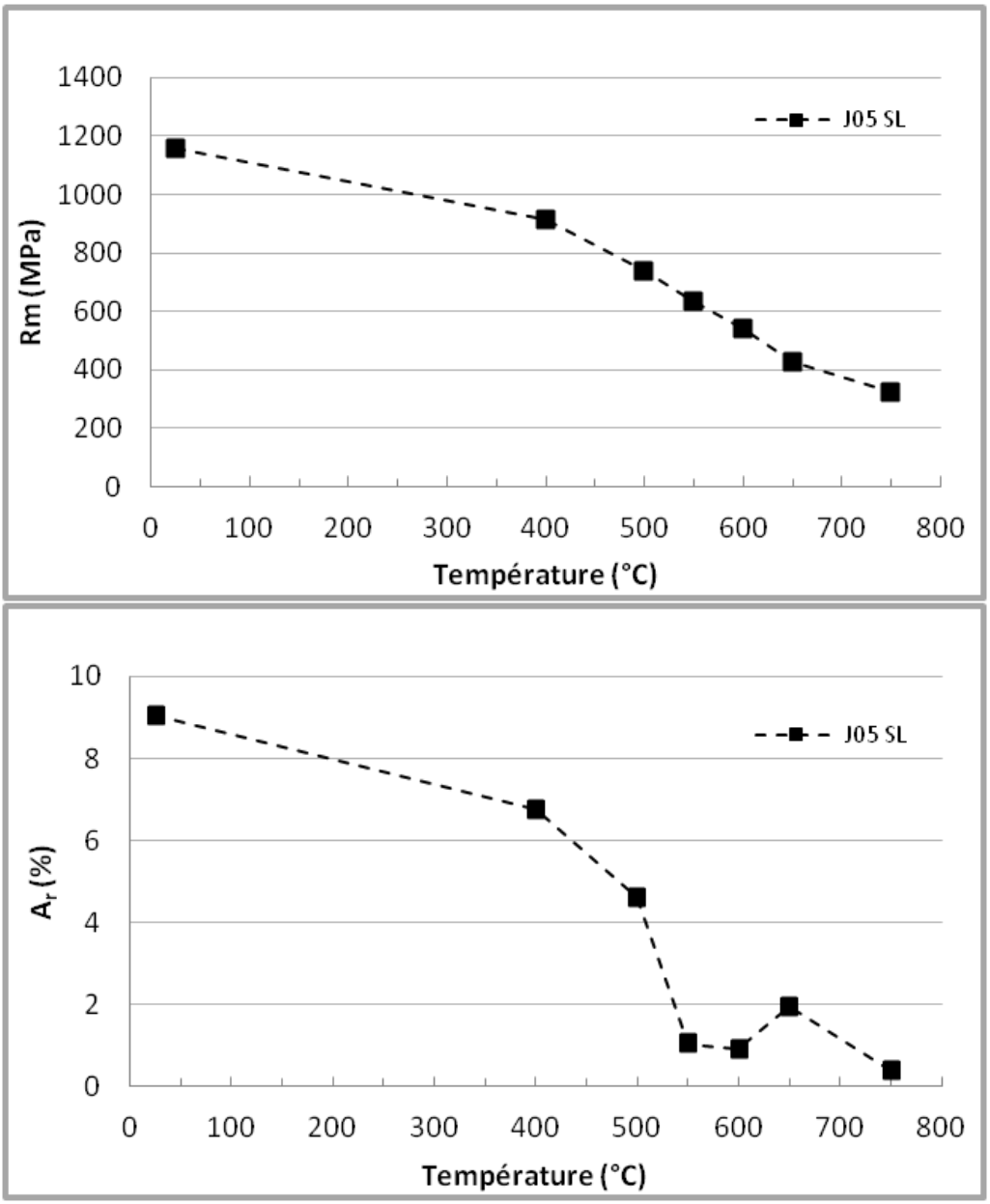


Figure 3-5 : Propriétés en traction de la barre ODS ferritique Fe-14Cr-1W (code SRMA J05) [Praud 2012].

Dès l'étape de consolidation à chaud, les matériaux ODS présentent une ductilité limitée et des propriétés mécaniques remarquables dues à la précipitation des nano-phases sous forme d'oxydes mixtes de type (Y, Ti, O). La mise en forme à froid des ébauches ODS en est d'autant plus compliquée.

CONFIDENTIEL

3.2. Démarche suivie pour définir la gamme de mise en forme

La démarche suivie pour définir la gamme de transformation des nuances ODS ferritiques s'appuie sur le travail réalisé au CEA au début des années 2000. Dans le cadre de son étude de la mise en forme à froid par laminage HPTR de nuances ODS, Parmentier a mis en œuvre une recherche empirique du maximum d'écrouissage tolérable avant endommagement sur des ébauches tubulaires ODS ferritiques (composition nominale Fe-12Cr-1,5W-0,26Ti-0,02C-0,22Y_2O_3). La détermination de ce critère empirique s'appuie sur les mesures de dureté réalisées sur les ébauches transformées à froid qui ont fissuré en dernière passe de laminage. Le résultat de cette étude est la définition d'une **valeur de dureté critique de 400 H_{V1}** au-delà de laquelle apparaît un risque de fissuration du tube [Parmentier 2001]. D'une manière tout à fait similaire, le travail des équipes japonaises les a mené à préconiser un travail à froid des ébauches ODS en-dessous de la même valeur de dureté critique de 400 H_{V1} [Inoue 2007].

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons cherché à comprendre ce critère empirique, en s'appuyant notamment sur la simulation numérique du procédé de laminage HPTR, réalisée par E. Vanegas [Vanegas 2011], et sur les résultats mécaniques obtenus. Le principe du laminage à pas de pèlerin de type HPTR est détaillé en annexe 1.

La modélisation numérique du procédé de mise en forme permet de déterminer le chemin de déformation suivi par un élément de matière. Les résultats indiquent que la sollicitation subie par le tube lors d'une passe de laminage correspond à des taux de triaxialité des contraintes qui sont pour la plupart négatifs (états compressifs), ce qui limite les risques d'endommagement et de rupture pour la transformation des matériaux ODS. Ceci est illustré par la Figure 3-6 qui présente un échantillon ODS ferritique comprimé jusqu'à 70% de déformation sans endommagement.

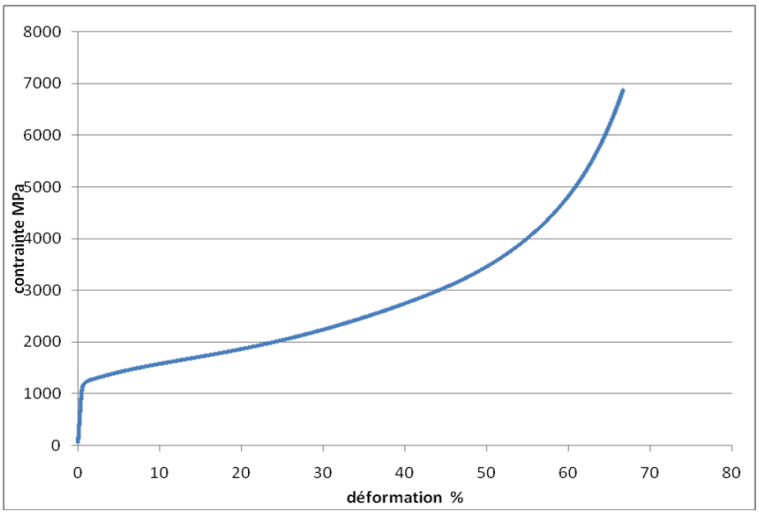


Figure 3-6 : Essai de compression d'un échantillon ODS ferritique Fe-14Cr-1W (70% de déformation) [Praud].

Cependant, la simulation numérique indique aussi la présence de quelques conditions critiques (Figure 3-7) qui s'apparentent à une sollicitation en traction (taux de triaxialité positif, déformation plastique et contrainte supérieure à la limite élastique dans la direction de l'écoulement).

CONFIDENTIEL

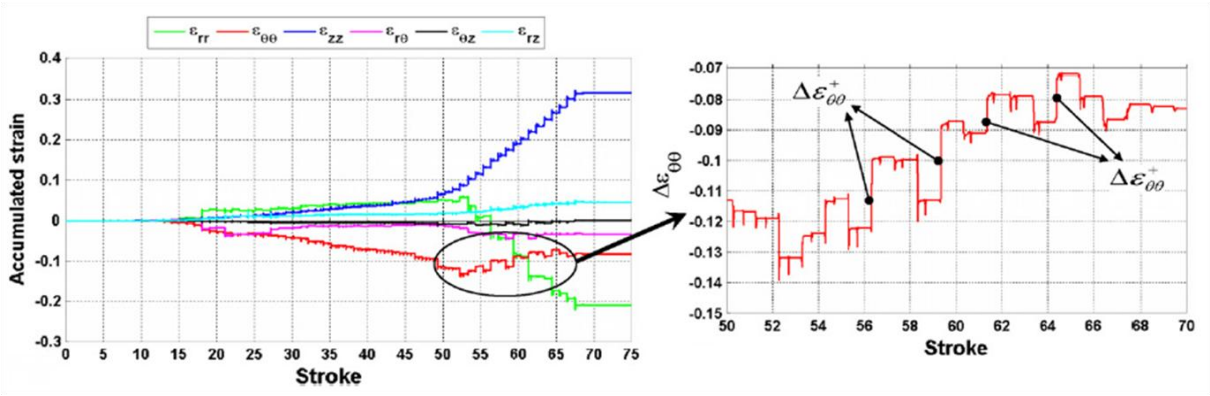


Figure 3-7 : Chemin de déformation suivi par un élément de volume pendant une passe de laminage HPTR [Vanegas 2012].

Sur un échantillon tubulaire présentant une dureté de 410 H_{V1}, nous avons réalisé un essai de traction dans la direction orthoradiale ($\varepsilon_{\theta\theta}$) à température ambiante (Figure 3-8). Dans ces conditions, la ductilité du tube ODS est très limitée et l'endommagement est plus précoce.

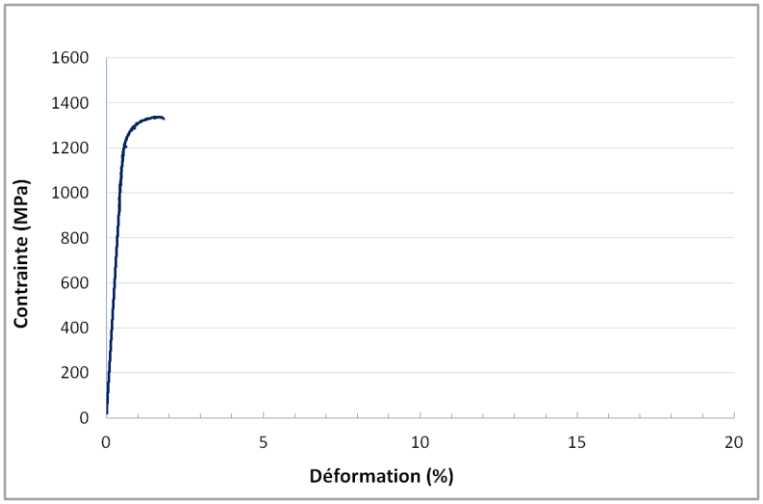


Figure 3-8 : Essai de traction sur anneau d'un tube de la nuance ODS ferritique Fe-14Cr-1W à 20°C (direction de sollicitation orthoradiale).

Sur la base de cet exemple où le **comportement** du tube ODS en traction est **pratiquement fragile**, on comprend la nécessité de travailler des matériaux ODS dont le niveau de dureté est inférieur au critère empirique de 400 H_{V1}. En conséquence, les ébauches tubulaires ODS ferritiques, dont les valeurs de dureté sont généralement très élevées en sortie de filage, ne pourront pas être transformées à froid sans la mise en œuvre d'un traitement thermique de détensionnement initial.

Contrairement aux nuances martensitiques présentées dans le chapitre 4, les nuances ferritiques ne présentent pas de transformation de phase. Le détensionnement de l'ébauche tubulaire ne peut pas être assuré par un passage dans le domaine austénitique. On peut envisager une restauration de la microstructure par recristallisation, ce qui aurait l'avantage d'éliminer à la fois les contraintes internes et l'anisotropie morphologique. Mais sur un matériau ODS brut de filage, il faut monter à plus de 1300°C pour déclencher une recristallisation, avec des risques de coalescence des nano-particules et de croissance anormale des grains [Réglé 1994], induisant une augmentation significative de la Température de Transition Ductile-Fragile [Alamo 2004].

CONFIDENTIEL

La mise en forme à froid des nuances ODS ferritiques est donc complexe : le procédé de mise en forme induit des trajets de chargement qui n'excluent pas de **sollicitations critiques** pouvant mener à l'endommagement ; la **déformabilité à froid** du matériau est **limitée**, et les **traitements thermiques** de restauration sont **difficiles à maîtriser**.

Dans un premier temps, nous avons privilégié la mise en œuvre de recuits de détensionnement sans recristallisation et de gammes de transformation à faibles taux de réduction de section, pilotées en dureté par des contrôles tout au long de la mise en forme. En se basant sur le critère empirique de limite de transformation, nous chercherons à rester sous la dureté critique de 400 H_{V1}.

Les paragraphes suivants détaillent les deux gammes de mise en forme à froid évaluées : une gamme dite basse température, caractérisée par un recuit de l'ébauche à 1150°C ; et une gamme dite haute température où le recuit de l'ébauche est réalisé à 1250°C.

3.2.1. Gamme basse température

Des analyses chimiques ont été réalisées à différentes étapes de la gamme de fabrication du tube. Le Tableau 3-3 présente les résultats des analyses sur les poudres atomisées et co-broyées, fournies respectivement par les sociétés Aubert&Duval et Plansee, et sur le tube fini, issu de la gamme basse température *(code SRMA J37).*

(% poids)	Cr	W	Ti	Y	Ni	Mn	Si	C	O	N
Poudre atomisée	13,8	1,06	0,247	non dosé	0,15	0,319	0,326	0,0054	0,0092	0,0040
Poudre co-broyée	12,75	1,08	0,26	non dosé	0,21	0,34	non dosé	0,0309	0,1247	0,0108
Tube fini	13,41	0,85	0,30	0,19	non dosé	non dosé	non dosé	0,065	0,105	0,036

Tableau 3-3 : Analyses chimiques des poudres atomisées et co-broyées, et du tube fini ODS ferritique Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y_2O_3 (code SRMA J37).

Ces résultats sont en bon accord avec la composition nominale visée pour les principaux éléments d'alliage (Cr, W, Ti), mais on peut signaler une teneur en impuretés (azote, carbone et oxygène) sensiblement plus élevée après l'étape de co-broyage, ce qui pourrait être le signe d'une contamination au cours de l'élaboration, ou d'un mauvais dosage. Pour ce qui est de la teneur en oxygène, l'augmentation correspond à l'ajout des oxydes d'yttrium pendant l'étape de co-broyage. La teneur mesurée en yttrium sur le tube fini (0,19 pds%) correspond à une teneur atomique de l'ordre de 0,25% [Olier 2010]. Il convient de rester prudent en ce qui concerne les dosages sur les poudres qui sont toujours délicats à mettre en œuvre.

Après broyage, les poudres sont gainées et consolidées par un **filage sur aiguille** réalisé à 1100°C : le **rapport de filage** est de 17/1. L'ébauche tubulaire obtenue est décapée chimiquement pour retirer la gaine externe d'acier doux puis redressée. Les dimensions sont affinées par un usinage de finition [Olier 2010].

Cette première gamme de transformation s'appuie sur le choix d'un recuit de l'ébauche tubulaire à 1150°C pendant 1h. Après recuit, la dureté initiale reste élevée, de l'ordre de 370 H_{V1}. La gamme de transformation est composée de six passes de laminage. Le taux de réduction est modéré, inférieur à 25% par passe de laminage. Toutes les deux passes, un recuit de détensionnement est réalisé à

CONFIDENTIEL

1200°C pendant 1h : la baisse de dureté induite est faible, autour de 10 à 20 H_{V1}, ce qui limite la marge pour mettre en forme le tube sans risquer de l'endommager lors des passes ultérieures. Le traitement thermique final consiste en un simple revenu à 750°C pendant 1h (Figure 3-9).

Le détail des taux de réduction par passes, ainsi qu'un schéma de la gamme de transformation sont disponibles en annexe 2.

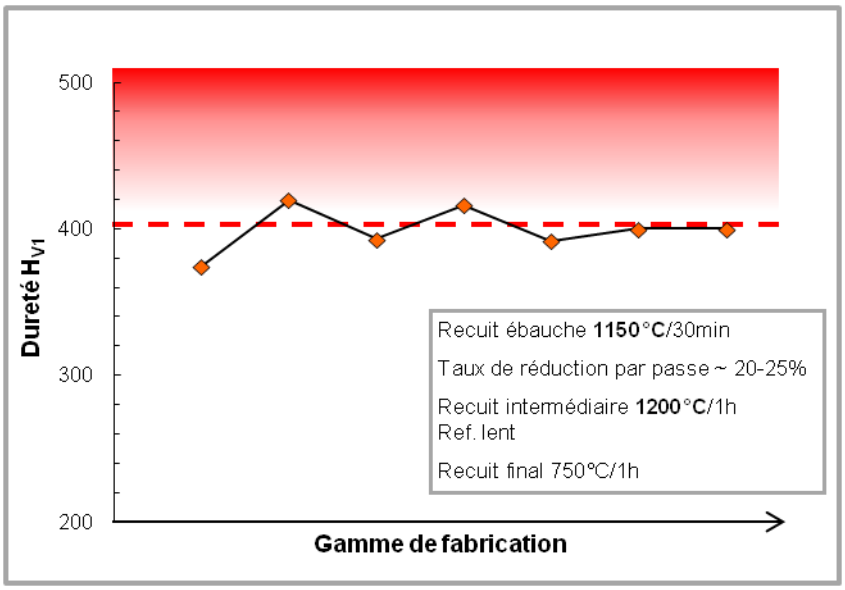


Figure 3-9 : Evolution de la dureté au cours de la gamme de laminage de la nuance ODS ferritique Fe-14Cr-1W (gamme basse température, code SRMA J37).

Les niveaux de duretés sont très élevés et malgré les recuits intermédiaires réalisés à haute température (1200°C), le tube n'est pas restauré efficacement : le risque d'endommagement pendant la mise en forme est important. D'ailleurs, à l'issue de la dernière passe, deux fissures longitudinales apparaissent. La fissure principale, peu visible en sortie de laminage, semble s'être ouverte progressivement alors que le tube était laissé au repos, ce qui suggère la présence de contraintes internes importantes. La zone de la fissure est découpée pour expertise. Les parties restantes de part et d'autre sont soumises à un contrôle ultra-sons pour s'assurer de l'absence de défauts, puis caractérisées (analyse microstructurale et mécanique).

<u>Zone fissurée :</u>

Les deux fissures, apparues en dernière passe de calibration, se développent au milieu du tube, à plus d'un mètre des deux extrémités. A la fissure principale de près de 120 mm de long, s'ajoute une fissure secondaire, plus petite (66 mm), qui se situe à 50° de la première fissure (Figure 3-10).

CONFIDENTIEL

a)

b)

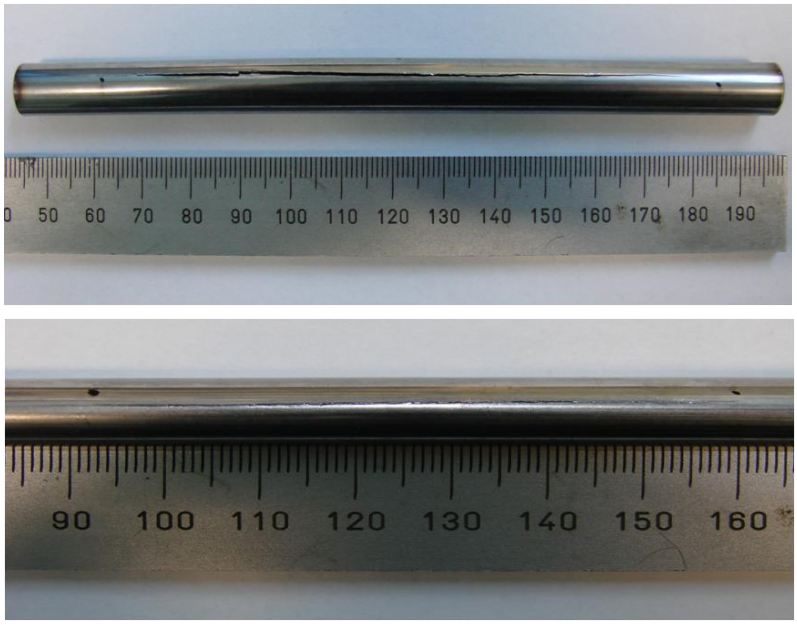


Figure 3-10 : Fissures longitudinales du tube ODS ferritique Fe-14Cr-1W : a) fissure principale, et b) fissure secondaire.

Les observations à la loupe binoculaire de la surface externe **ne révèlent pas d'autres fissures macroscopiques.** L'étude à l'œil nu de la face intérieure montre que la fissure secondaire est débouchante.

Afin d'évaluer l'impact d'une évolution de la composition chimique, une nuance ODS ferritique à 18% de chrome est élaborée en suivant une gamme de mise en forme à froid similaire : les résultats sont détaillés en annexe 3.

3.2.1.1. Caractérisations microstructurales

La microstructure du tube final est observée au MET, les lames étant prélevées dans le sens longitudinal, c'est-à-dire parallèlement à la direction de filage et de laminage (Figure 3-11). Les grains sont fins et allongés dans le sens du laminage, avec des largeurs de quelques centaines de nanomètres de large (300-400 nm) pour plusieurs micromètres de long (2-3 µm). La microstructure finale est anisotrope. Les traitements thermiques n'ont vraisemblablement pas permis la recristallisation du tube au cours de la gamme de transformation : ce sont des recuits de restauration statique. L'anisotropie induite par les procédés de laminage et filage est conservée dans le tube final.

CONFIDENTIEL

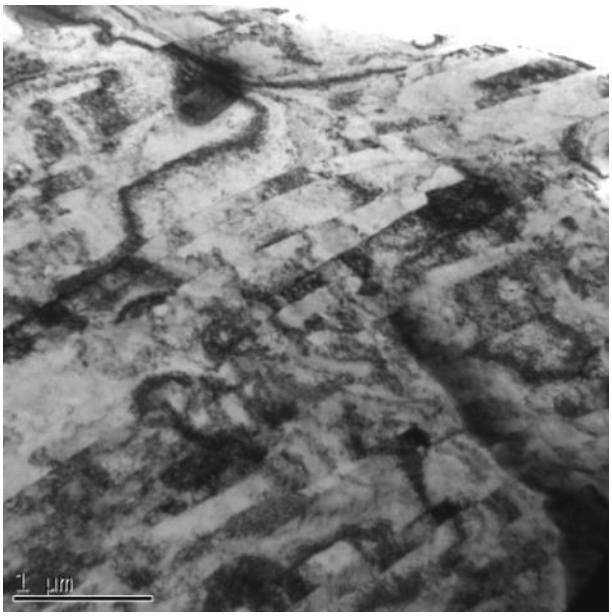


Figure 3-11 : Cliché MET à faible grandissement (coupe longitudinale) du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme basse température (code SRMA J37).

Les clichés MET réalisés à plus fort grandissement indiquent une répartition globalement homogène des nano-renforts, même si les plus gros, dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, semblent former des alignements (Figure 3-12.a). Les précipités les plus fins (quelques nanomètres de diamètre) sont distribués homogènement dans la matrice et sont de différentes formes (sphériques, carrés/rectangulaires, voire hexagonaux (Figure 3-12.b)). Une taille moyenne de 3,8 nm est obtenue pour une densité de 2,9 10^{22} m^{-3}.

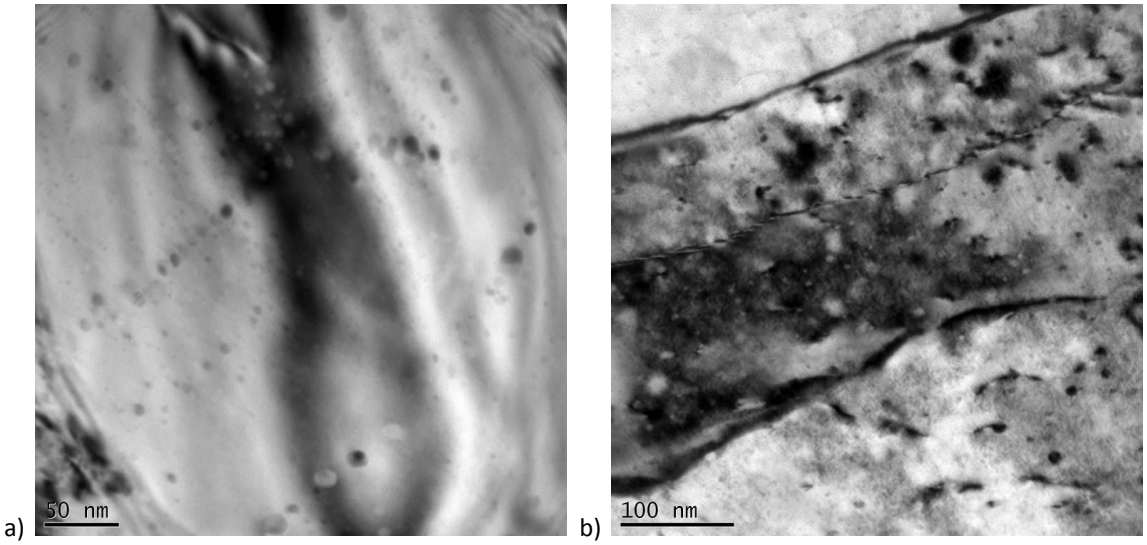


Figure 3-12 : Clichés MET à fort grandissement (coupes longitudinales) du tube final ODS Fe-14Cr-1W : nano-précipités (gamme basse température, code SRMA J37).

Certaines dislocations sont ancrées par les précipités, comme le montre la Figure 3-13. La densité moyenne estimée est de l'ordre de 5.10^{14} m^{-2}.

CONFIDENTIEL

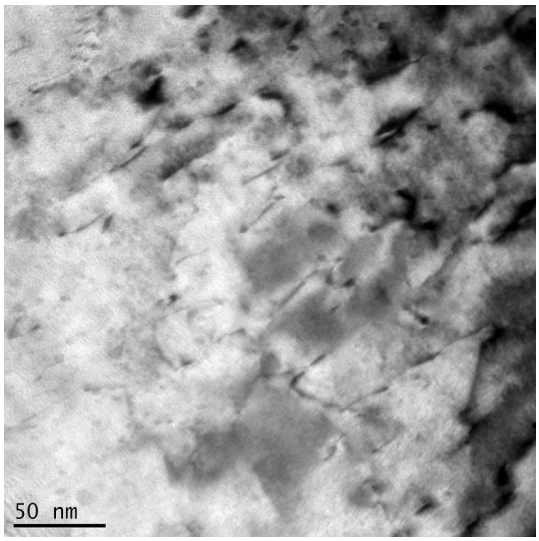


Figure 3-13 : Cliché MET de la microstructure de dislocations (coupe longitudinale) dans le tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme basse température (code SRMA J37).

3.2.1.2. Caractérisation mécanique

Les propriétés mécaniques en traction du tube fini ont été déterminées dans les directions longitudinale et orthoradiale en utilisant des éprouvettes tuiles et anneaux dont les plans sont donnés au chapitre 2. Le Tableau 3-4 présente l'ensemble des grandeurs caractéristiques (résistance élastique $R_{0.2}$, résistance maximale R_m, allongement uniformément réparti A_r et allongement total à rupture A_t) obtenues pour les deux directions de sollicitation et toutes les températures variant de 20°C à 700°C.

Matériau	T (°C)	$R_{0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_r (%)	A_t (%)
Tube J37 Tuiles	20	1446	1480	3,6	9,9
	400	1154	1174	1,1	7,5
	600	607	623	1,2	19,6
	650	475	477	0,8	5,8
	700	454	462	2,2	14,8
Tube J37 Anneaux	20	1278	1337	0,9	1,2
	400	978	990	0,8	0,8
	600	342	423	3,3	4,6
	650	255	300	1,7	4,1
	700	194	252	2,1	5,0

Tableau 3-4 : Résultats de traction du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme de basse température (code SRMA J37).

Les courbes de traction obtenues sont présentées sur la Figure 3-14. Pour toutes les températures testées, les résistances mécaniques sont plus élevées dans la direction longitudinale d'environ 200 MPa. Ainsi, la résistance maximale de la tuile est de l'ordre de 500 MPa à 650°C contre 300 MPa pour l'anneau. Les différences sont aussi considérables en termes de ductilité : l'allongement total est systématiquement plus important dans la direction longitudinale. Cependant, l'écart est moins important lorsque l'on compare les valeurs d'allongement uniformément réparti dans les deux directions.

CONFIDENTIEL

Tout comme pour les nuances ODS martensitiques (*cf.* chapitre 4), on observe un creux de ductilité pour la température intermédiaire de 400°C. A basse température, les anneaux ont un comportement pratiquement fragile, avec une ductilité très faible (allongement réparti inférieur à 1%).

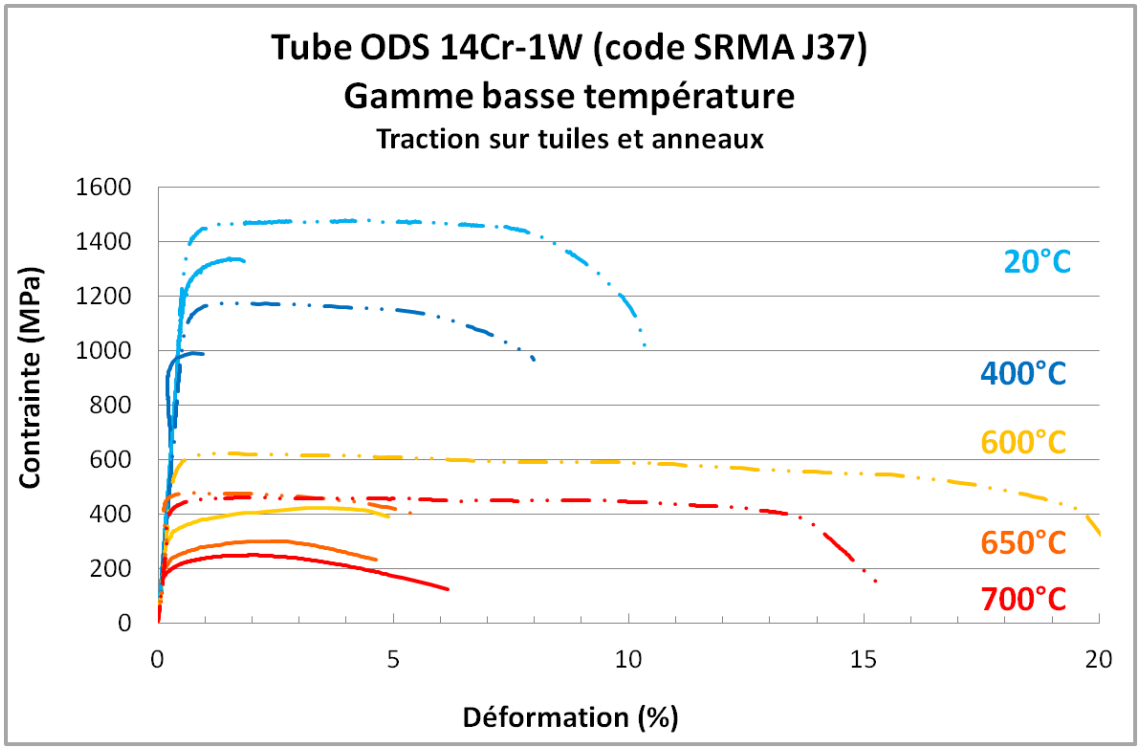


Figure 3-14 : Courbes de traction sur tuiles (pointillés) et sur anneaux (ligne pleine) du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme basse température (code SRMA J37).

L'analyse des faciès de rupture indique une rupture ductile à cupules pour la majorité des éprouvettes. Seul l'anneau testé à 20°C présente un faciès fibré et mixte ductile/fragile, avec des cupules ductiles allongées dans la direction du laminage et quelques zones de clivage (Figure 3-15 et Figure 3-16). On retrouve aussi un faciès fibré pour l'anneau testé à 650°C, ainsi qu'une fissure secondaire (Figure 3-17). Au contraire, sur les éprouvettes tuiles, les cupules sont équiaxes (Figure 3-18 et Figure 3-19). Cependant, l'éprouvette testée à 20°C présente des fissures secondaires importantes qui sont tellement ouvertes qu'on peut apercevoir un délaminage entre les deux lèvres des fissures (Figure 3-18).

CONFIDENTIEL

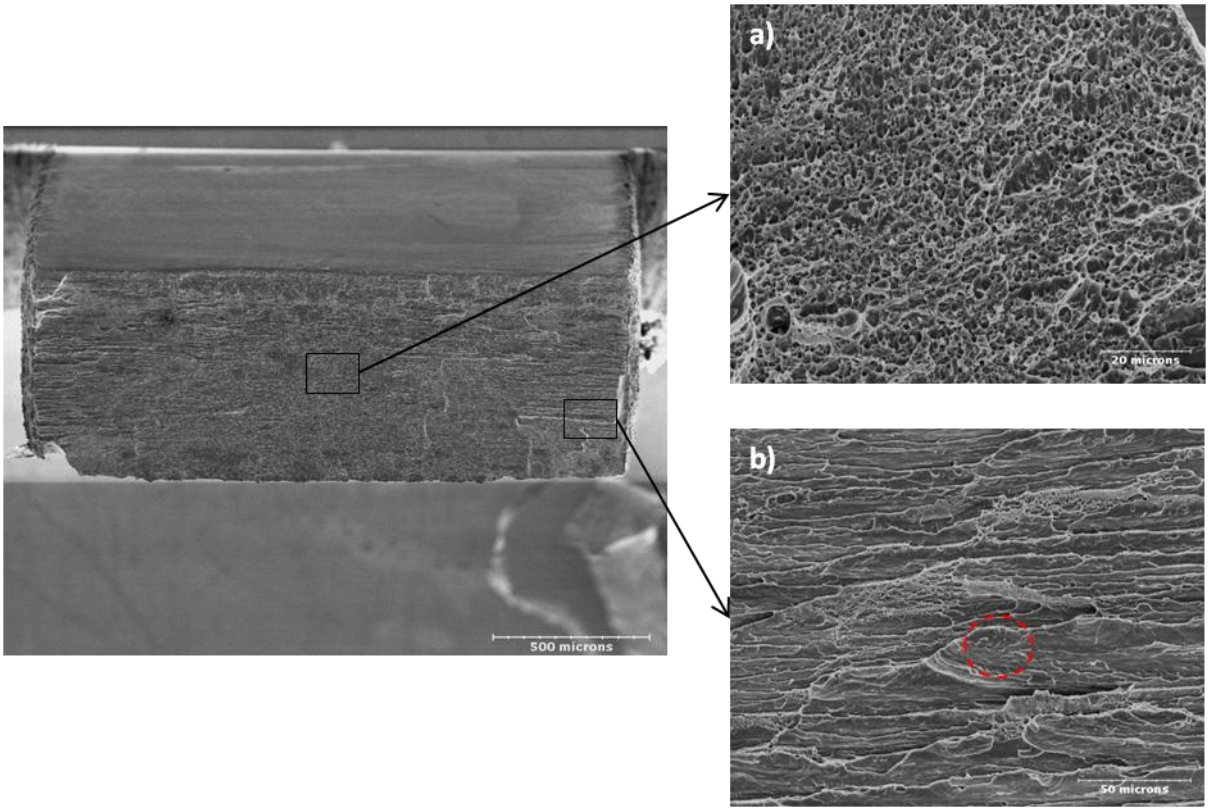


Figure 3-15 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme basse température (code SRMA J37) : essai de traction sur anneau à 20°C (a) cupules équiaxes, et b) cupules allongées et zone de clivage).

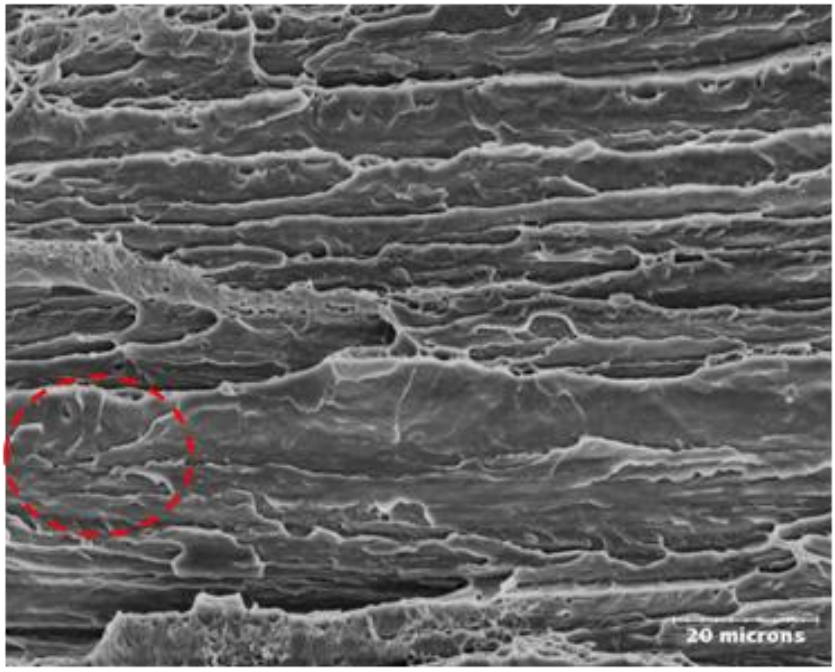


Figure 3-16 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme basse température (code SRMA J37) : essai de traction sur anneau à 20°C. Zoom sur une zone de clivage (cercle rouge).

CONFIDENTIEL

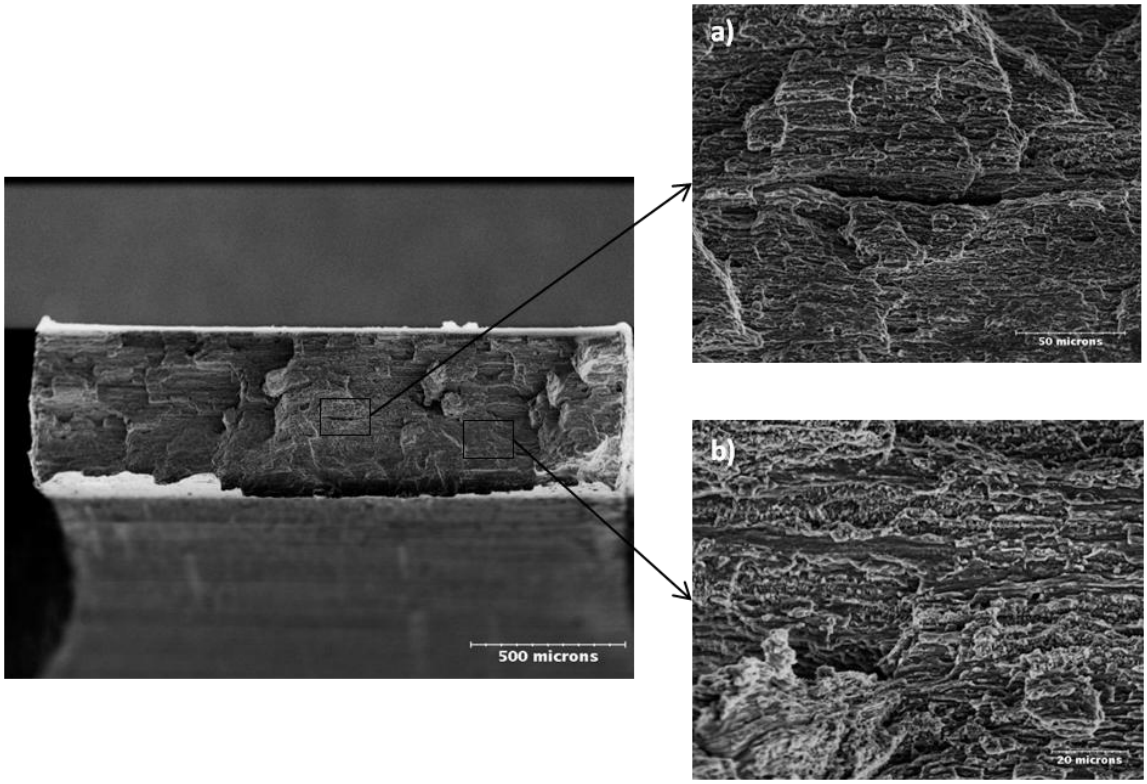


Figure 3-17 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme basse température (code SRMA J37) : essai de traction sur anneau à 650°C (a) fissure secondaire, et b) cupules allongées).

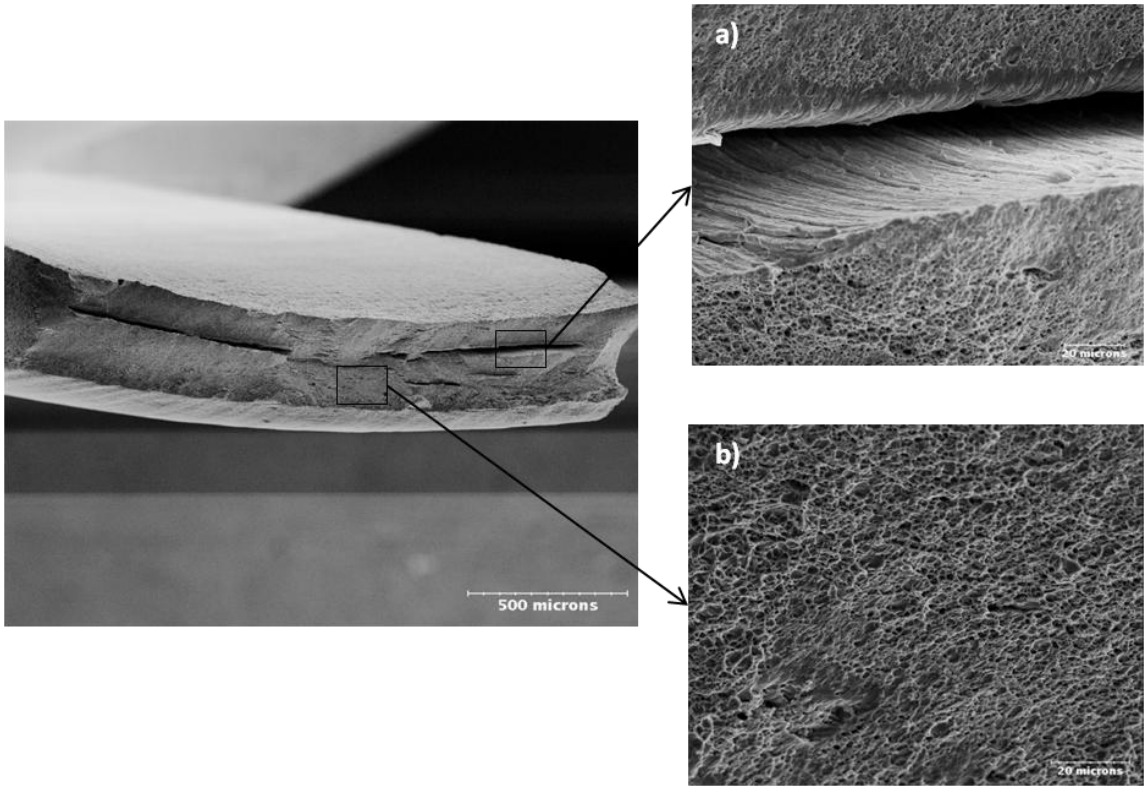


Figure 3-18 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme basse température (code SRMA J37) : essai de traction sur tuile à 20°C (a) fissure secondaire, délaminage, et b) cupules équiaxes).

CONFIDENTIEL

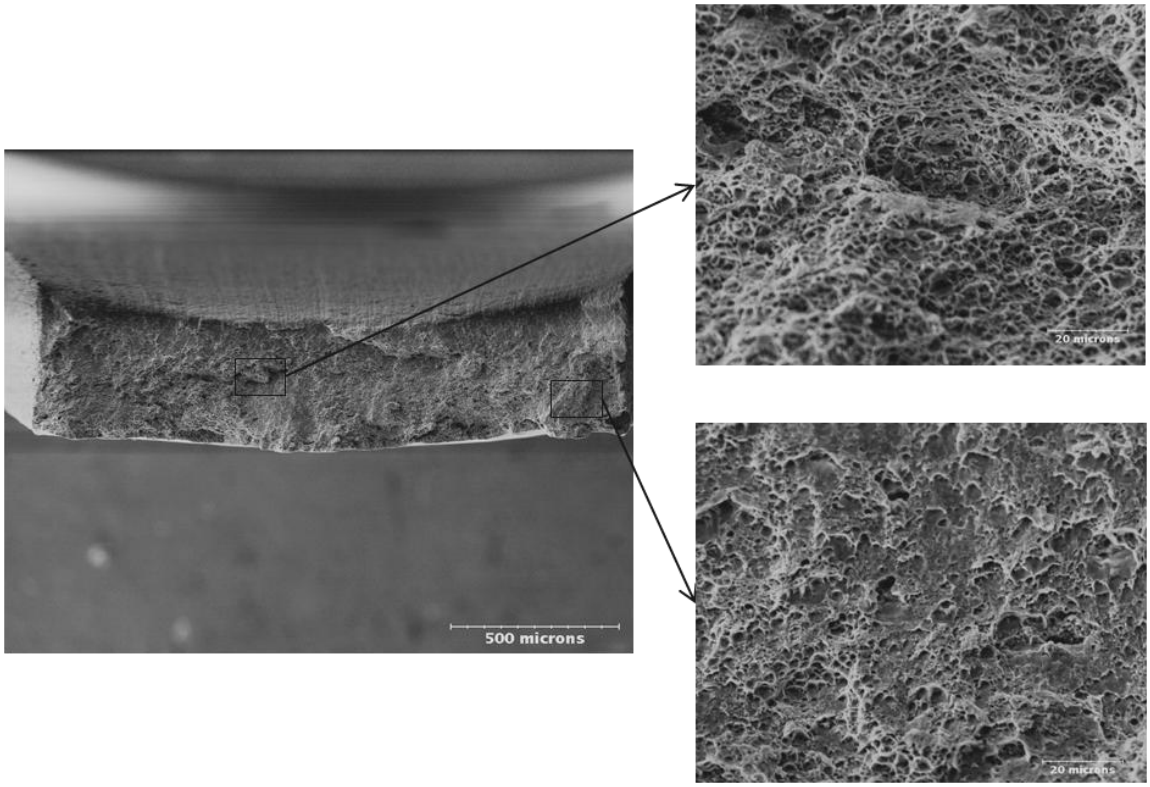


Figure 3-19 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme basse température (code SRMA J37) : essai de traction sur tuile à 650°C (cupules équiaxes).

En fin de gamme, on obtient un **tube très écroui** dont les résistances mécaniques sont très élevées à froid, et associées à une **ductilité faible** et une **forte anisotropie**, qui se retrouve sur les faciès de rupture. A haute température, les résistances mécaniques sont modérées, notamment dans la direction orthoradiale. Non seulement les caractéristiques finales du tube ne sont pas satisfaisantes (microstructure fibrée, ductilité limitée), mais la **gamme de mise en forme** est **peu robuste** avec l'apparition d'une fissure en dernière passe. **La mise en œuvre d'une gamme de transformation plus conservative est nécessaire.** Cela passe par une diminution des niveaux de dureté qui peut être induite par une augmentation de la température des traitements thermiques : cette option est détaillée dans le paragraphe suivant, avec la proposition d'une gamme haute température.

3.2.2. Gamme haute température

L'étape de consolidation n'est pas tout à fait identique : après broyage, les poudres sont gainées et consolidées par un **filage sur noyau d'acier doux**, réalisé à 1100°C : le **rapport de filage** est plus faible, de l'ordre de 10/1. La barre ronde obtenue est forée puis décapée pour retirer l'acier doux interne et externe. L'ébauche tubulaire est ensuite redressée puis ses dimensions sont affinées par un usinage de finition [Olier 2011]. D'un point de vue métallurgique, la différence principale entre les deux ébauches tubulaires réside dans les valeurs de rapport de filage.

Dans le but d'améliorer la déformabilité à froid de l'ébauche tubulaire et de réduire les risques d'endommagement, la deuxième gamme de transformation débute par un traitement thermique initial réalisé à plus haute température. L'ébauche est recuite à 1250°C pendant 30 minutes, ce qui induit une baisse de dureté conséquente, de l'ordre de 200 H_{V1}. La valeur de dureté en début de gamme est bien plus faible, ce qui permet une mise en forme à froid moins critique. Les mesures de

CONFIDENTIEL

dureté réalisées à différentes étapes de la gamme sont plus basses, comprises entre 280 H_{V1} et 350 H_{V1} (Figure 3-20).

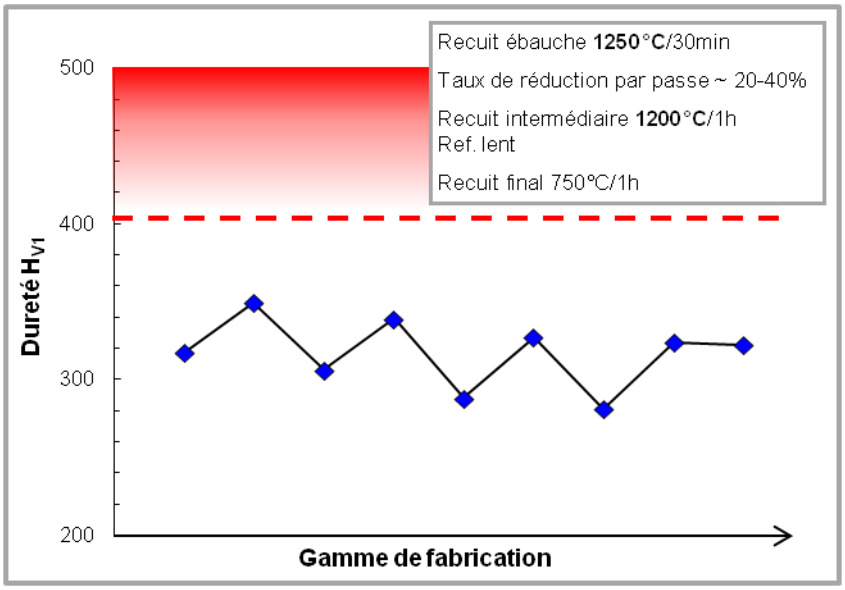


Figure 3-20 : Evolution de la dureté au cours de la gamme de laminage de la nuance ODS ferritique Fe-14Cr-1W (gamme haute température, code SRMA K12-M2).

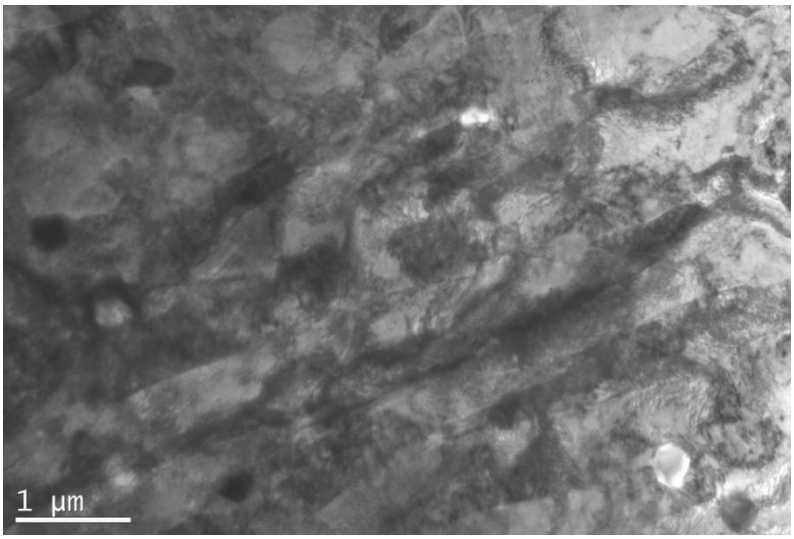
La gamme de transformation est composée de six passes de laminage. La déformabilité de l'ébauche étant augmentée par le recuit à haute température, nous optons pour des taux de réduction plus importants, compris entre 20% et 40% par passe de laminage. Les trois premières passes de laminage sont entrecoupées de recuits de détensionnement à 1200°C pendant 1h, qui induisent une baisse de dureté de l'ordre de 50 H_{V1}. Le niveau de dureté après le troisième recuit est suffisamment bas (autour de 300 H_{V1}) pour réaliser les trois dernières passes sans traitement thermique intermédiaire. Le traitement thermique final consiste en un simple revenu à 750°C pendant 1h.

Le détail des taux de réduction par passes, ainsi qu'un schéma de la gamme de transformation sont disponibles en annexe 5.

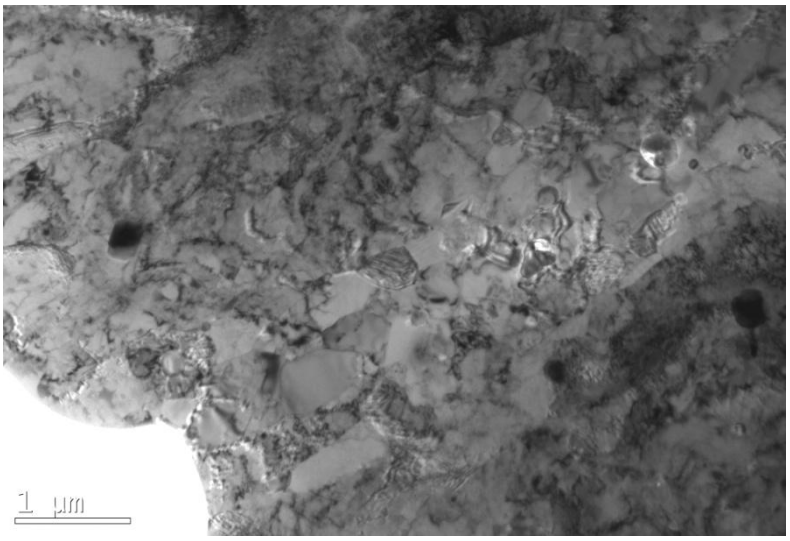
3.2.2.1. Caractérisations microstructurales

Une analyse de la microstructure finale a été réalisée en Microscopie Electronique en Transmission (MET). Les lames sont prélevées dans le sens longitudinal, c'est-à-dire parallèlement à la direction de filage et de laminage (Figure 3-21). Deux morphologies distinctes sont observées. On retrouve des grains fins et allongés dans le sens du laminage, caractéristiques des nuances ODS ferritiques (Figure 3-21.a), avec des largeurs de quelques centaines nanomètres (500-600 nm) pour plusieurs micromètres de long (environ 5 µm). Une deuxième population de grains, plus équiaxes, est observée : ces grains sont caractérisés par une densité de dislocations moindre et des diamètres de l'ordre de 500 nm (Figure 3-21.b).

CONFIDENTIEL



a)



b)

Figure 3-21 : Clichés MET à faible grandissement (coupes longitudinales) du tube final ODS Fe-14Cr-1W (gamme haute température, code SRMA K12-M2) : a) grains fins et allongés, et b) grains équiaxes.

La microstructure finale est complexe, hétérogène : les traitements thermiques intermédiaires et le traitement thermique final n'ont pas permis de s'affranchir de la totalité de l'anisotropie induite par les procédés de laminage et filage.

Les clichés MET réalisés à plus fort grandissement indiquent une répartition globalement homogène des nano-renforts, caractérisés par une large distribution de taille, avec des précipités compris entre quelques nanomètres et la cinquantaine de nanomètres (Figure 3-22). La taille moyenne des nano-renforts ainsi que leur densité n'ont pas été estimées.

CONFIDENTIEL

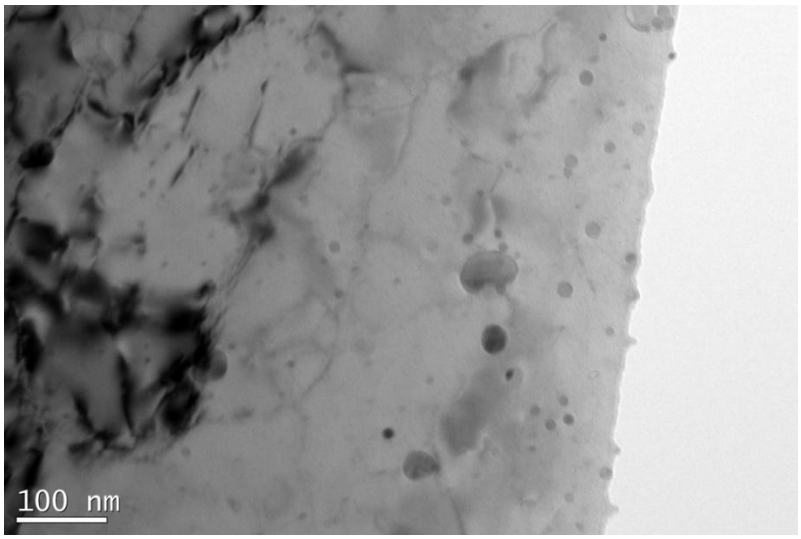


Figure 3-22 : Clichés MET à fort grandissement (coupe longitudinale) du tube final ODS Fe-14Cr-1W : nano-précipités (gamme haute température, code SRMA K12-M2).

Certaines dislocations sont ancrées par les précipités, comme le montre la Figure 3-23. La densité moyenne n'a pas non plus été estimée.

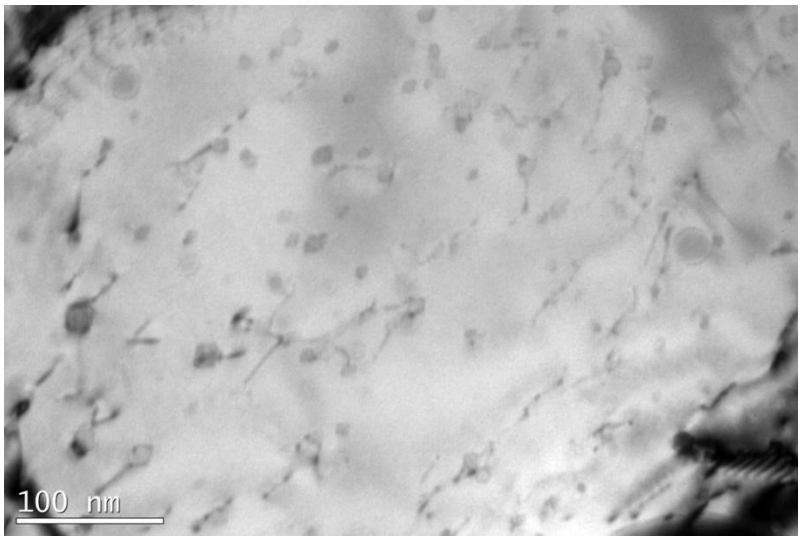


Figure 3-23 : Cliché MET de la microstructure de dislocation (coupe longitudinale) dans le tube fini ODS Fe-14Cr-1W (gamme haute température, code SRMA K12-M2).

CONFIDENTIEL

3.2.2.2. Caractérisation mécanique

Les propriétés mécaniques en traction du tube fini ont été déterminées dans les directions longitudinale et orthoradiale. Le Tableau 3-5 présente l'ensemble des grandeurs caractéristiques (résistance élastique $R_{0.2}$, résistance maximale R_m, allongement uniformément réparti A_r et allongement total à rupture A_t) obtenues pour les deux directions de sollicitation et toutes les températures variant de 20°C à 700°C.

Matériau	T (°C)	$R_{0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_r (%)	A_t (%)
Tube K12-M2 Tuiles	20	909	1044	5,1	10,2
	400	762	839	2,4	7,1
	600	409	425	0,9	29,1
	650	307	326	2,1	29,4
	700	253	270	5,0	22,6
Tube K12-M2 Anneaux	20	944	1049	2,0	3,0
	400	763	764	0,2	0,3
	600	363	404	2,2	4,1
	650	275	313	2,3	5,4
	700	208	247	3,3	4,3

Tableau 3-5 : Résultats de traction du tube fini ODS Fe-14Cr-1W (gamme haute température, code SRMA K12-M2).

Les courbes de traction obtenues sont présentées sur la Figure 3-24. Pour toutes les températures testées, les résistances mécaniques sont similaires dans les deux directions de sollicitation. Par rapport au tube J37 issu de la gamme basse température, les résistances maximales sont diminuées dans la direction longitudinale, mais similaires dans la direction orthoradiale.

Les valeurs d'allongements à rupture sont très différentes selon la direction de sollicitation. A basse température, les anneaux ne dépassent pas les 3% d'allongement total, alors que les tuiles atteignent un allongement à rupture de l'ordre de 10% à température ambiante. Cependant, l'écart est moins important lorsque l'on compare les valeurs d'allongement uniformément réparti dans les deux directions.

Comme pour la gamme basse température, on observe un creux de ductilité pour la température intermédiaire de 400°C, avec un allongement réparti pratiquement nul dans la direction orthoradiale ($A_r \sim 0,2\%$).

CONFIDENTIEL

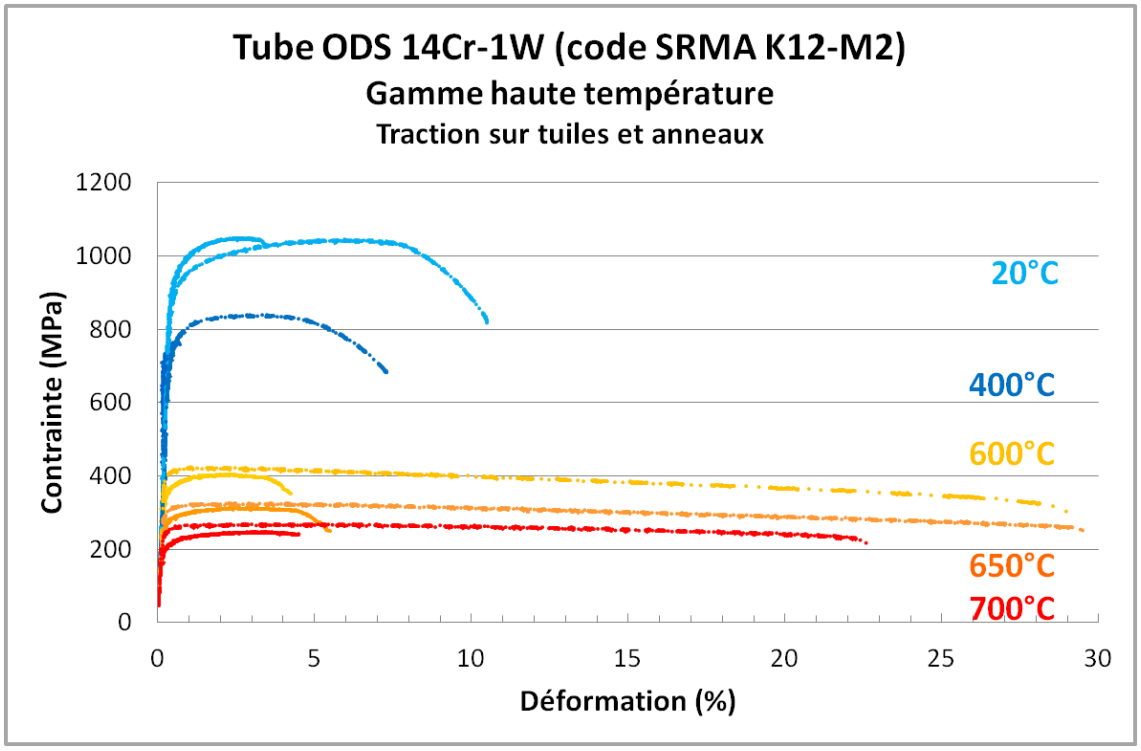


Figure 3-24 : Courbes de traction sur tuiles (pointillés) et sur anneaux (ligne pleine) du tube fini ODS Fe-14Cr-1W (gamme haute température, code SRMA K12-M2).

L'analyse des faciès de rupture indique une rupture ductile à cupules pour la majorité des éprouvettes. Seul l'anneau testé à 20°C présente un faciès mixte ductile/fragile, avec des cupules ductiles légèrement allongées dans la direction du laminage et quelques zones de clivage (Figure 3-25 et Figure 3-26). On retrouve un faciès légèrement fibré pour l'anneau testé à 650°C, ainsi que plusieurs fissures secondaires (Figure 3-27). Sur les éprouvettes tuiles, les cupules sont équiaxes (Figure 3-28 et Figure 3-29).

CONFIDENTIEL

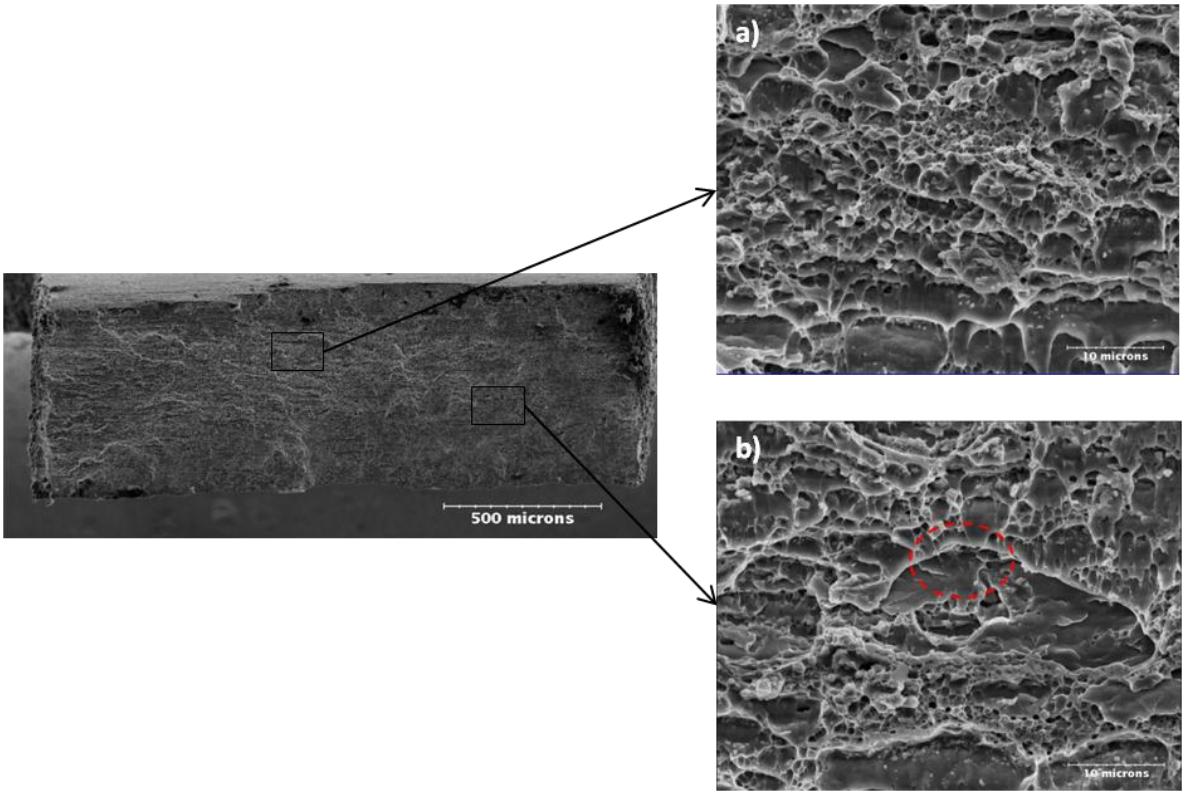


Figure 3-25 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA K12-M2) : essai de traction sur anneau à 20°C (a) cupules légèrement allongées, et b) zone de clivage).

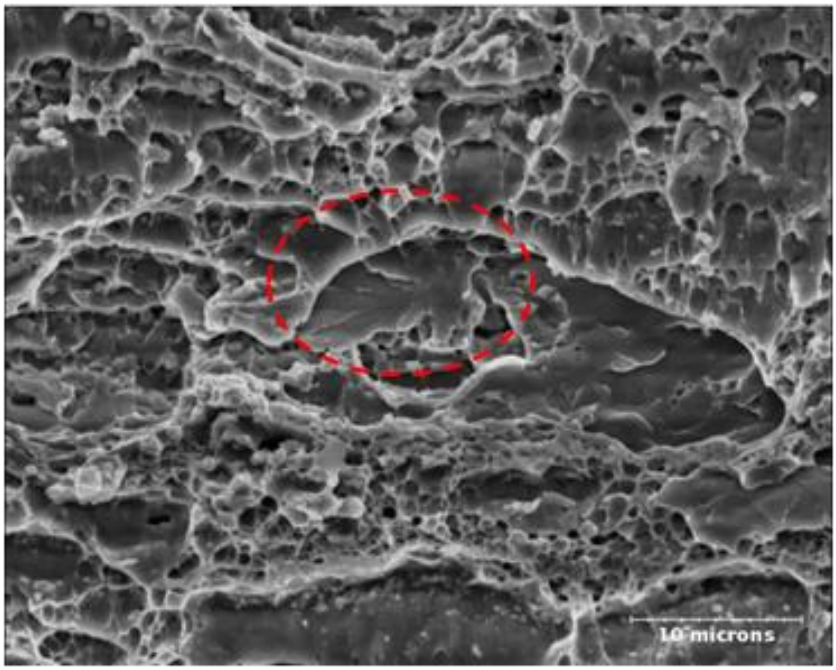


Figure 3-26 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA K12-M2) : essai de traction sur anneau à 20°C. Zoom sur une zone de clivage (cercle rouge).

CONFIDENTIEL

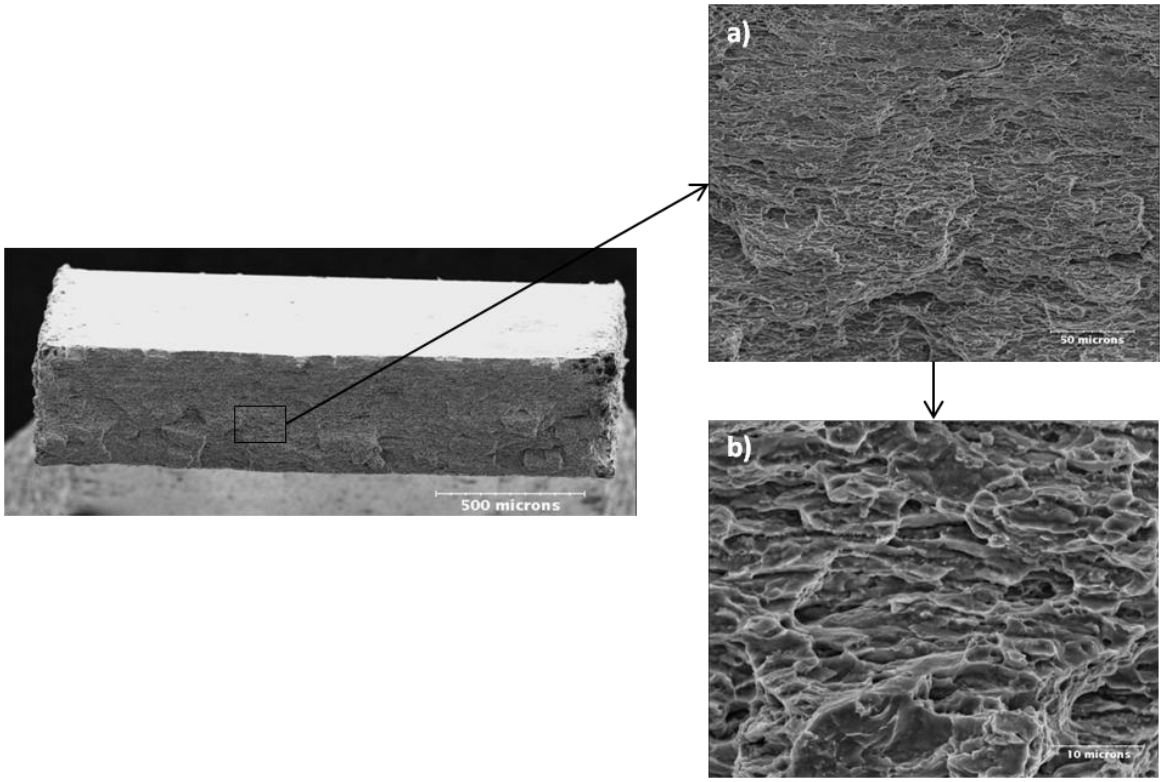


Figure 3-27 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA K12-M2) : essai de traction sur anneau à 650°C (a) cupules et fissures secondaires, et b) cupules allongées).

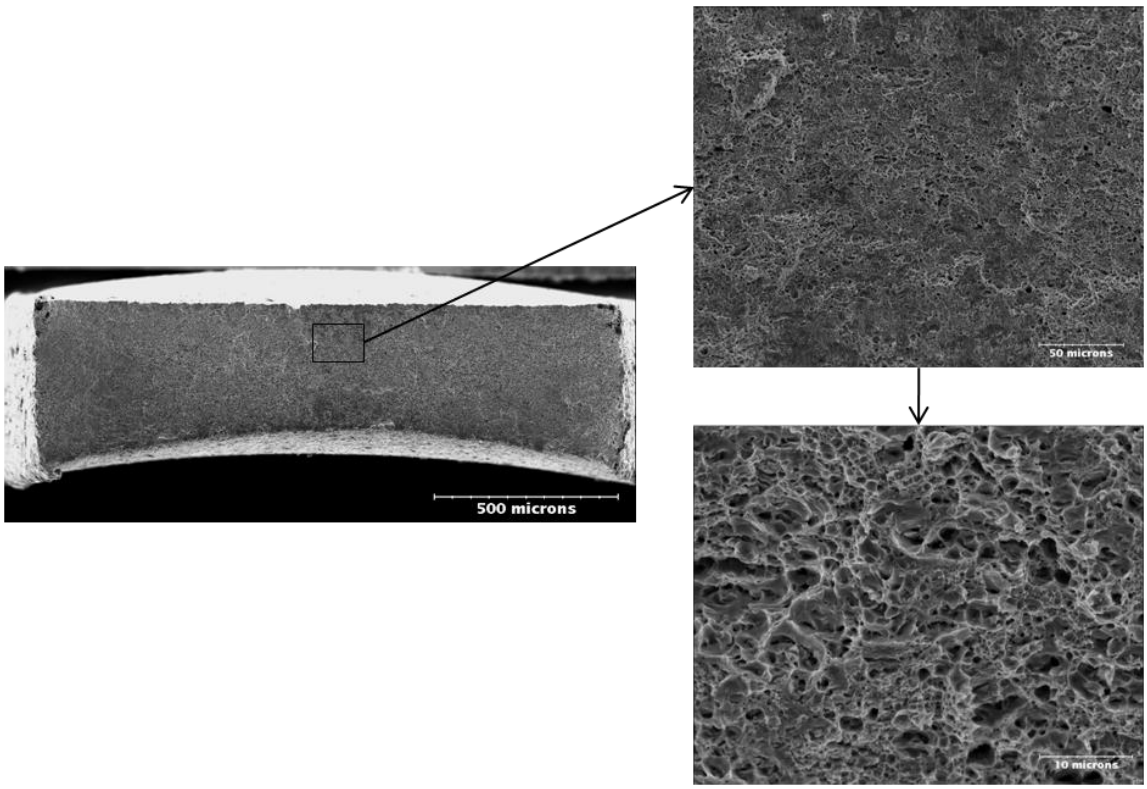


Figure 3-28 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA K12-M2) : essai de traction sur tuile à 20°C (cupules équiaxes).

CONFIDENTIEL

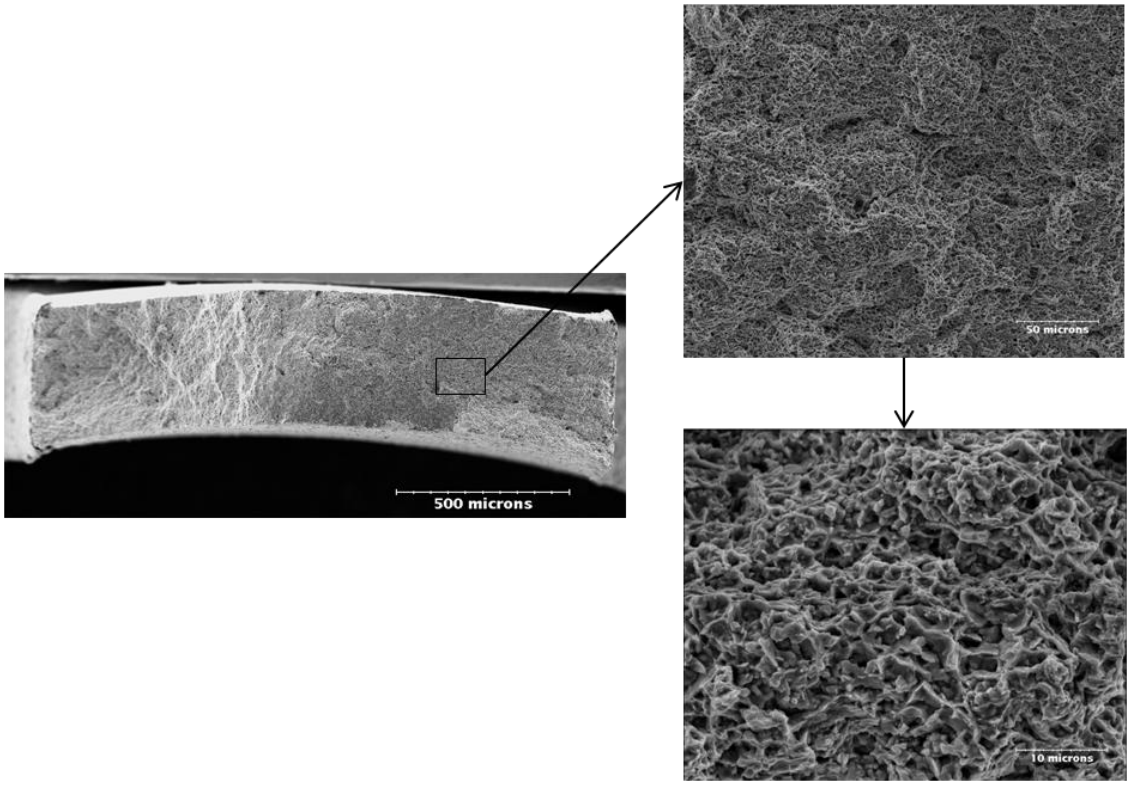


Figure 3-29 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA K12-M2) : essai de traction sur tuile à 650°C (cupules équiaxes).

La Figure 3-30 permet de comparer les résistances mécaniques des deux tubes ODS ferritiques mis en forme. Le tube issu de la gamme basse température (*code SRMA J37*) présente une anisotropie marquée en termes de résistances en traction, avec un écart de près de 200 MPa entre les valeurs obtenues sur tuile et sur anneau. Au contraire, les résistances mécaniques sont similaires dans les deux directions de sollicitation pour le tube K12-M2 issu de la gamme haute température.

Le tube J37 est caractérisé par des résistances mécaniques significativement supérieures dans le sens longitudinal, notamment à basse température, avec une résistance de presque 1500 MPa à température ambiante pour la tuile J37, contre 1000 MPa pour la tuile K12-M2. L'écart tend à diminuer avec l'augmentation de la température : 500 MPa à 650°C pour la tuile J37 contre 300 MPa pour la tuile K12-M2.

Les valeurs d'allongement réparti sont globalement supérieures pour le tube K12-M2 sur toute la gamme de température. Cependant, le creux de ductilité autour de 400°C est encore plus marqué pour ce tube, avec seulement 0,2% d'allongement réparti pour l'anneau K12-M2 contre près de 1% pour l'anneau J37. La position de ce creux de ductilité pourrait être affinée par des essais de traction supplémentaires réalisés autour de cette température. Les autres nuances ODS de la littérature semblent présenter un creux de ductilité à plus haute température, plutôt vers 500°C. Il sera nécessaire de suivre l'évolution de ce creux de ductilité après vieillissement thermique et après irradiation pour s'assurer que ces nuances ODS ferritiques n'évoluent pas vers un comportement fragile.

CONFIDENTIEL

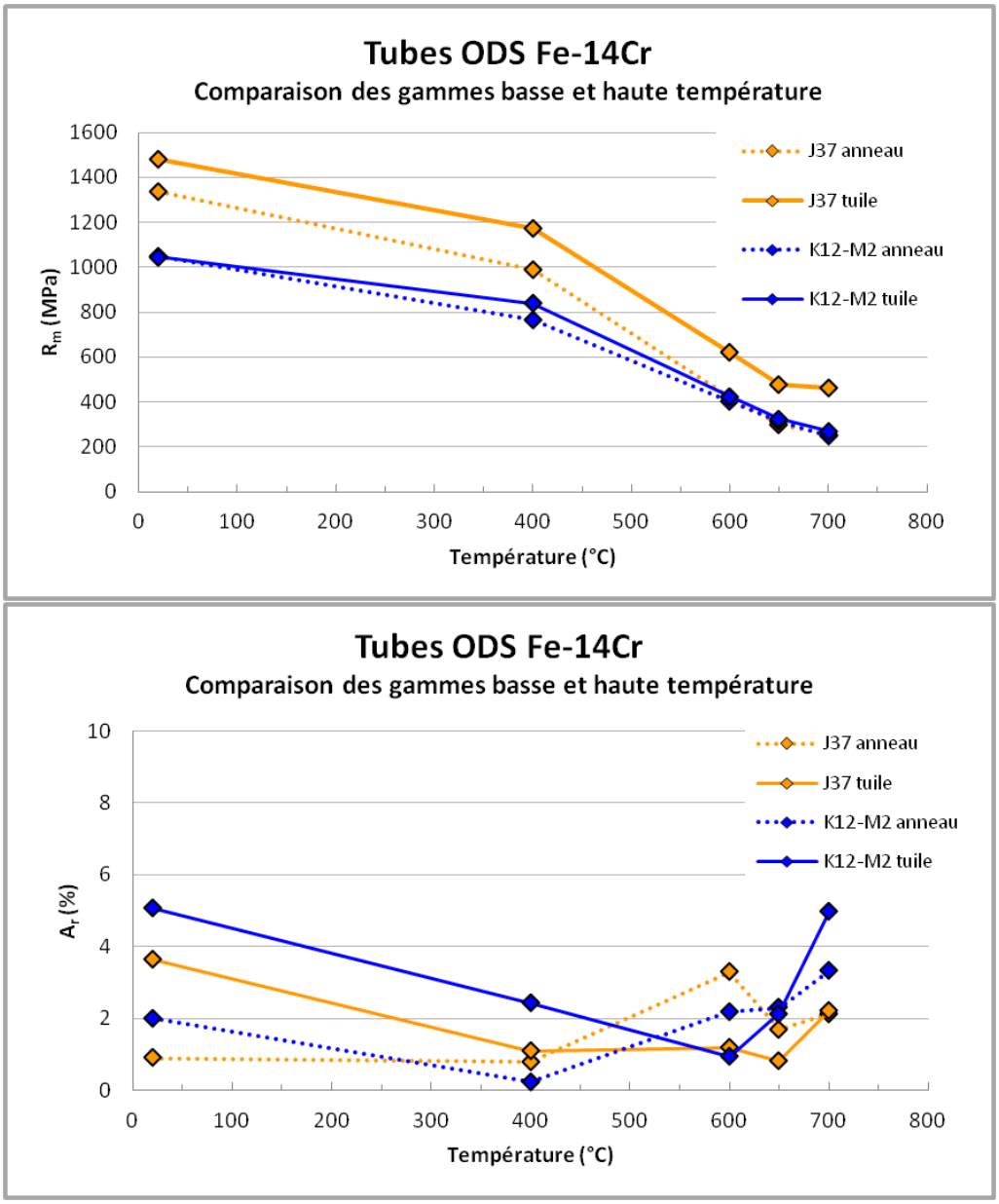


Figure 3-30 : Comparaison des résistances mécaniques des tubes ODS ferritique J37 (gamme basse température) et K12-M2 (gamme haute température).

Les deux gammes de transformation mises en œuvre ne semblent pas optimisées. **La gamme basse température est trop critique** : les valeurs de dureté ne sont pas suffisamment abaissées pendant les traitements thermiques intermédiaires et restent toujours comprises entre 375 H_{V1} et 420 H_{V1}, ce qui implique un risque important de fissuration. La microstructure finale est anisotrope, avec des grains fins et allongés dans la direction du filage.

La gamme haute température présente l'avantage d'une meilleure déformabilité à froid, induite par le recuit initial de l'ébauche à 1250°C pendant 30 minutes. Cette déformabilité augmentée se traduit par des niveaux de dureté plus bas qui autorisent l'utilisation de taux de réduction plus importants. La gamme est conservative et la mise en forme à froid est facilitée.

Ces premiers résultats sont encourageants. Cependant, **les propriétés mécaniques finales ne sont pas pleinement satisfaisantes**, avec des résistances à chaud limites vis-à-vis du cahier des charges

CONFIDENTIEL

(R_m ~ 300 MPa à 670°C) [Garnier 2011]. De plus, **la microstructure finale n'est pas isotrope**, mais hétérogène avec des zones restaurées et des zones portant la marque de la déformation plastique (grains fins et allongés dans le sens du laminage).

Les gammes de transformation mises en œuvre ne sont pas optimisées, il sera donc nécessaire d'étudier en détails les évolutions microstructurales pour proposer des voies d'amélioration.

3.3. Comparaison avec la littérature

3.3.1. Collaboration franco-japonaise CEA/JNC

Les données disponibles dans la littérature indiquent que jusqu'à présent seules quelques équipes ont étudié la mise en forme à froid des matériaux ODS ferritiques. Deux approches principales dominent. La première approche est issue du fruit d'une collaboration franco-japonaise entre le CEA et l'institut japonais JNC (Japan Nuclear Cycle Development Institute) au début des années 2000 [Alamo 2001].

La nuance ODS ferritique mise en forme présente une composition chimique légèrement différente, principalement de part une plus faible teneur en Cr, une plus forte teneur en W et une plus faible teneur en Y_2O_3 (composition nominale : Fe-12Cr-1,5W-0,25Ti-0,2Y_2O_3). La gamme de transformation choisie par l'équipe franco-japonaise débute par un recuit de l'ébauche à haute température : 1250°C pendant 45 minutes. Le niveau de dureté à l'issue du recuit est de l'ordre de 350 H_{V1}. En comparaison, l'ébauche tubulaire CEA qui a subi un recuit similaire en début de gamme (1250°C/30min) présente une dureté un peu plus faible, autour de 320 H_{V1} (Figure 3-20).

Les traitements thermiques intermédiaires sont réalisés à 1250°C pendant 1 heure pour les quatre premiers, puis à 1150°C pendant 2 heures. La baisse de dureté induite par les traitements thermiques intermédiaires est de l'ordre de 50 H_{V1}. Malgré ces recuits à très haute température, les niveaux de dureté restent élevés tout au long de la gamme, compris entre 340 H_{V1} et 410 H_{V1} (Figure 3-31). La restauration de la microstructure est limitée. Pour éviter les risques de fissuration, les taux de réduction de section appliqués sont modérés, avec des déformations cumulées comprises 20 et 30% entre chaque recuit de détensionnement.

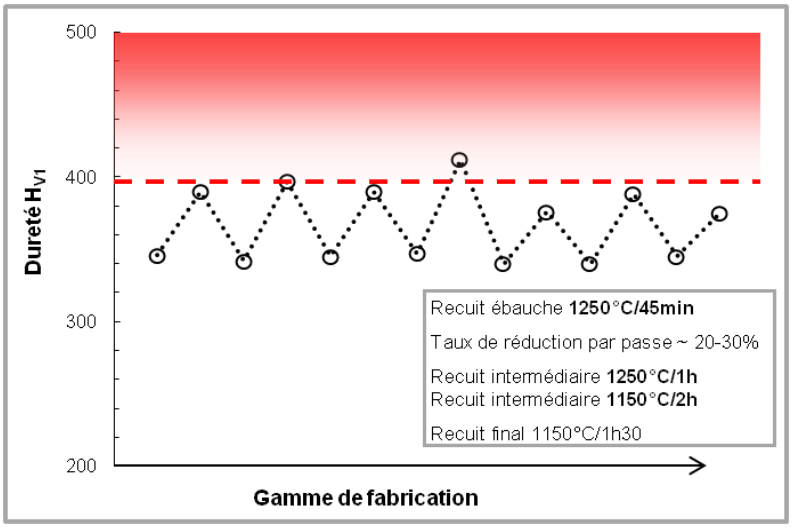


Figure 3-31 : Evolution de la dureté pendant la gamme de laminage de la nuance ODS ferritique CEA/JNC (Fe-12Cr-1,5W-0,25Ti-0,2Y_2O_3) [Alamo 2001].

CONFIDENTIEL

On peut mettre en avant les similarités observées entre cette gamme de transformation franco-japonaise et la gamme CEA haute température (tube K12-M2). Le traitement thermique initial de l'ébauche est réalisé à très haute température (1250°C). Ce recuit induit une évolution de la microstructure du tube en début de gamme qui se traduit pour les deux ébauches tubulaires par une baisse significative du niveau de dureté initial : la déformabilité à froid est améliorée. De plus, les traitements thermiques intermédiaires à haute température (1200°C pour la gamme haute température CEA, et 1250°C puis 1150°C pour la gamme franco-japonaise) induisent une baisse de dureté similaire, de l'ordre de 50 H_{V1}.

Cependant, l'évolution des niveaux de dureté au cours de ces deux gammes permet de mettre en avant des différences significatives (comparaison des Figure 3-20 et Figure 3-31). La valeur moyenne des mesures de dureté de la gamme franco-japonaise est élevée, de l'ordre de 370 H_{V1} contre 315 H_{V1} pour la gamme CEA haute température. De plus, les points de dureté maximale de la gamme CEA/JNC sont autour de la valeur critique de 400 H_{V1}, alors que le tube K12-M2 ne dépasse jamais 350 H_{V1} pendant sa mise en forme.

Cette plus faible dureté laisse penser que le tube K12-M2 présente une meilleure déformabilité à froid, et indique que des taux de réduction de section plus importants peuvent être utilisés sans risque d'endommagement. Au contraire, il semble que la gamme de transformation franco-japonaise soit une gamme critique : une augmentation des taux de réduction impliquerait probablement un endommagement du tube pendant sa mise en forme.

3.3.2. Gamme de transformation japonaise JAEA

Les équipes japonaises de JAEA ont continué et approfondi ce travail réalisé dans le cadre de la collaboration. L'approche que les japonais ont choisi de développer consiste à contrôler la microstructure en se servant de recuits de recristallisation. La recristallisation, c'est-à-dire le phénomène de germination puis croissance de nouveaux grains, induit une réinitialisation de la microstructure, ce qui présente à la fois l'avantage de restaurer la microstructure, et donc d'abaisser le niveau de dureté, mais aussi de s'affranchir de l'anisotropie morphologique induite par les procédés de filage et de laminage. La nuance ODS ferritique étudiée par les japonais présente une composition chimique différente de la nuance ODS CEA (composition nominale Fe-12Cr-1,5W-0,26Ti-0,22Y_2O_3).

Cette nuance ODS ferritique est caractérisée par une recristallisation à basse température ($T°_{recristallisation}$ = 1150°C ~ 0,75T_{fusion}), en comparaison avec les autres nuances ODS ferritiques connues qui recristallisent à une température de l'ordre de 0,9T_{fusion} (*cf.* chapitre 1). Narita *et al.* indiquent que, pour leur nuance ODS ferritique, lorsque la recristallisation est provoquée pendant un traitement thermique intermédiaire, il n'est pas possible d'obtenir à nouveau une recristallisation lors de recuits ultérieurs [Narita 2004].

L'équipe japonaise cherche à conserver les avantages liés à un recuit de recristallisation pour homogénéiser la microstructure <u>en fin de gamme</u> : ils décident de provoquer la recristallisation au moment du traitement thermique final ; autrement dit, ils décident d'éviter toute recristallisation prématurée lors d'un des traitements thermiques intermédiaires, nécessaires pour détensionner le tube. En conséquence, la détermination des conditions de détensionnement est plus complexe. Ainsi, comme détaillé dans le chapitre 1, l'équipe japonaise propose une méthode d'adoucissement par

CONFIDENTIEL

double traitement thermique qui permet de combiner ces deux conditions contradictoires [Kaito 2006].

L'ensemble des mesures de dureté permettant de suivre l'évolution de la microstructure au cours de la mise en forme à froid n'est pas disponible pour cette gamme. La Figure 3-32 présente les niveaux de dureté des trois premières passes de laminage, entrecoupées de deux recuits de détensionnement simples réalisés respectivement à 1075°C pendant 30 minutes et à 1125°C pendant 30 minutes. La baisse de dureté induite par ces recuits est limitée, de l'ordre de 10 à 20 H_{V1}. Le dernier point de dureté présenté est celui obtenu à l'issue du traitement thermique à double palier : un premier recuit à 1050°C pendant 30 minutes puis un deuxième recuit à 1250°C pendant 30 minutes. La dureté diminue plus fortement, d'environ 80 H_{V1}, jusqu'à atteindre 380 H_{V1}, ce qui est suffisamment bas pour envisager des passes de laminage ultérieures sans risque de fissuration. Les taux de réduction cumulés atteints entre les recuits sont de l'ordre de 40 à 50% de déformation. Une fois la géométrie finale atteinte, le tube est recristallisé : aucune indication n'est donnée sur la valeur de dureté après recuit et sur l'évolution morphologique.

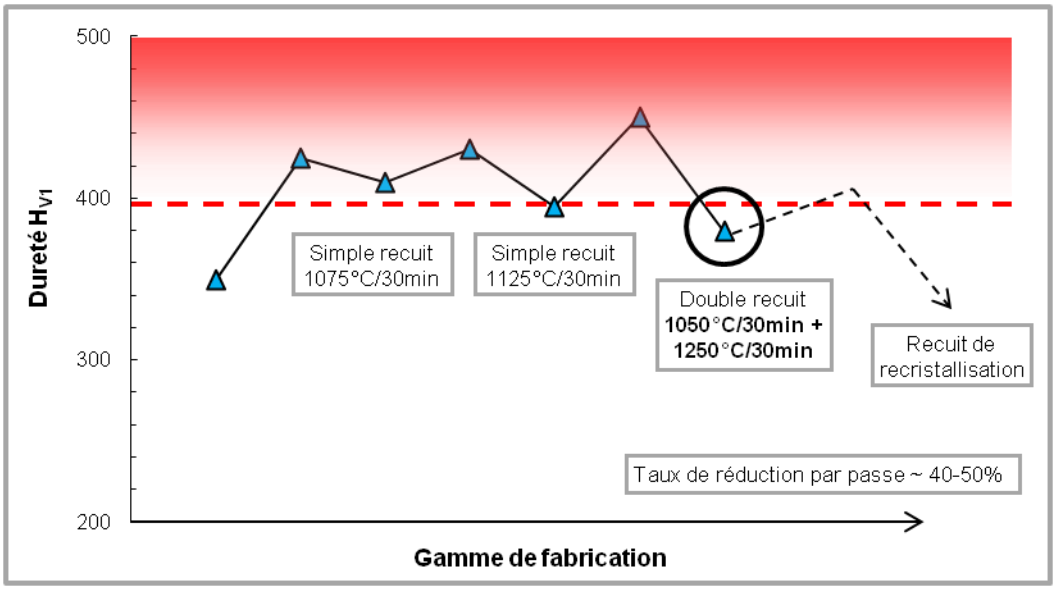


Figure 3-32 : Evolution de la dureté pendant les premières passes de laminage de la nuance ODS ferritique JAEA (Fe-12Cr-1,5W-0,26Ti-0,22Y_2O_3) [Narita 2004].

Il convient de noter que le procédé de laminage à pas de pèlerin utilisé par l'équipe japonaise est le procédé de laminage VMR (Vertikaler Massenausgleich Ringwalzei). La sollicitation subie par la matière pendant la gamme de mise en forme diffère légèrement de la sollicitation induite par le laminage HPTR utilisé au CEA. Les possibilités de transformation à froid sont sans doute également différentes [Vanegas 2011] : il est possible que ce procédé de transformation à froid autorise des niveaux de dureté supérieurs à 400 H_{V1} sans induire d'endommagement du tube.

3.3.3. Propriétés mécaniques

3.3.3.1. Tubes ODS ferritiques

Les propriétés mécaniques des deux tubes ODS Fe-14Cr-1W obtenus au CEA (*codes SRMA J37 et K12-M2*) sont comparées en termes de résistance maximale et d'allongement uniformément réparti aux tubes ODS ferritiques CEA/JNC et JAEA (Figure 3-33).

CONFIDENTIEL

Le tube CEA basse température (*code SRMA J37*) est celui qui présente les résistances maximales les plus élevées, avec plus de 1300 MPa à température ambiante contre 1000 MPa pour le tube K12-M2 ou le tube JAEA. Les écarts diminuent avec l'augmentation de la température : **à 650°C, les quatre tubes ont des résistances mécaniques comprises entre 300 MPa et 375 MPa**. Les deux tubes ODS ferritiques mis en forme au CEA semblent présenter, à basse température, des propriétés extrêmes par rapport aux données de la littérature. Le tube J37 est très écroui et anisotrope ; au contraire, le tube K12-M2 est détensionné, plus isotrope et présente des résistances mécaniques en traction tout à fait similaires à celles du tube japonais JAEA, pour toute la gamme de température.

Pour le tube CEA K12-M2 et le tube CEA/JNC, on n'observe pas d'anisotropie entre les valeurs de résistances mécaniques dans les deux directions de sollicitation longitudinale et orthoradiale (*cf.* annexe 6). Pour la nuance JAEA, seule la direction de sollicitation longitudinale est disponible: on ne peut donc pas discuter de l'anisotropie.

L'évolution des valeurs d'allongements répartis avec la température est comparable pour tous les tubes ODS, avec un creux de ductilité entre 400°C et 600°C, en fonction de la nuance considérée, puis une augmentation à plus haute température. Les deux tubes CEA présentent les valeurs d'allongement réparti les plus faibles sur toute la gamme température. Le tube JAEA, qui est recristallisé, présente le meilleur compromis entre résistance mécanique à chaud et ductilité : les allongements répartis, compris entre 6% et 12%, sont bien supérieurs à ceux des nuances ODS ferritiques CEA.

CONFIDENTIEL

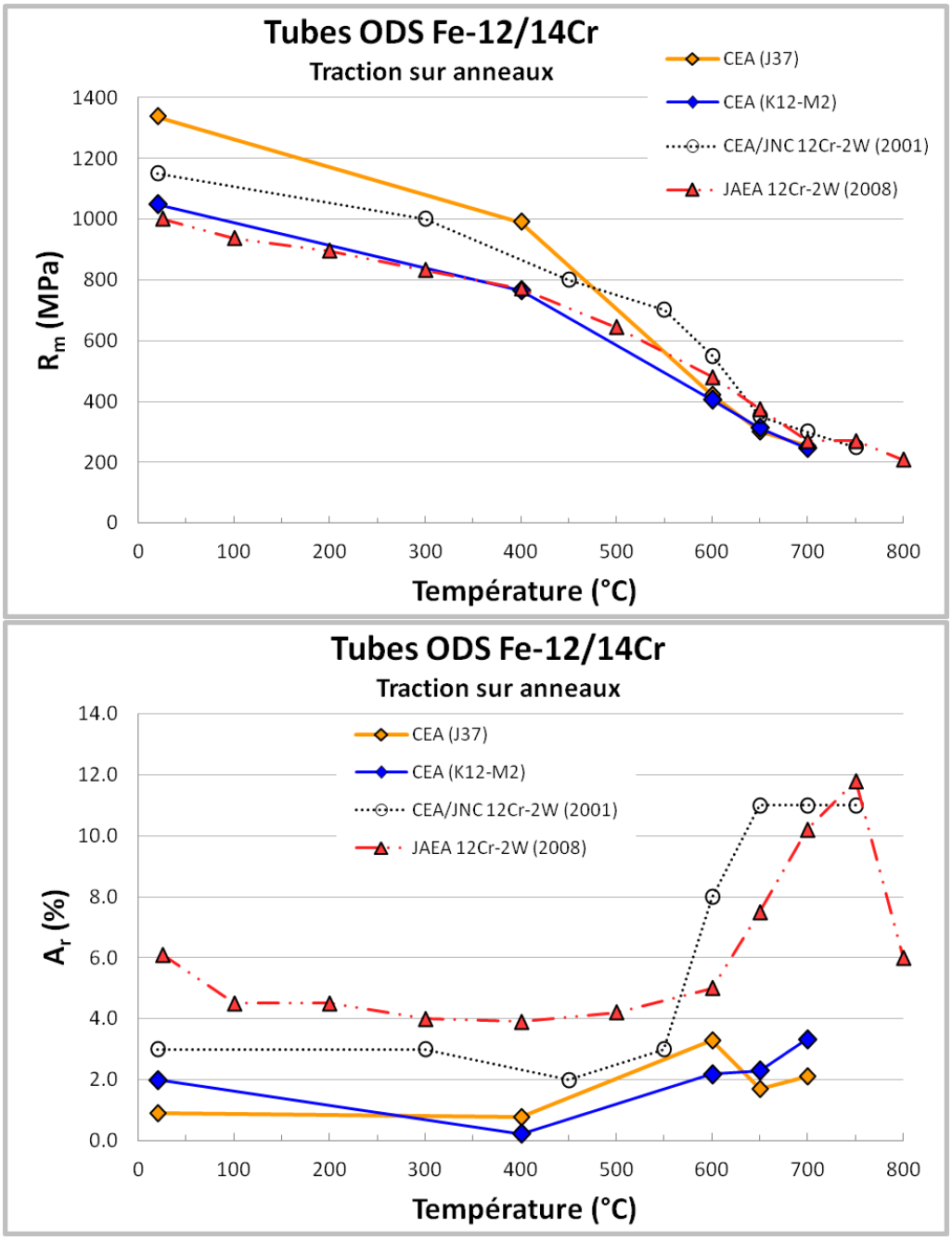


Figure 3-33 : Comparaison des propriétés en traction orthoradiale pour les tubes ODS ferritiques CEA Fe-14Cr-1W codes SRMA J37 (courbe orange) et K12-M2 (courbe bleue), CEA/JNC [Alamo 2001] (courbe noire) et JAEA [Inoue 2008] (courbe rouge).

3.3.3.2. Barres ODS ferritiques

Il est intéressant de comparer le comportement en traction des deux tubes ODS ferritiques mis en forme dans le cadre de ce travail de thèse à celui de la barre ODS Fe-14Cr-1W J05 : cette comparaison permet de discuter de l'évolution du comportement mécanique après mise en forme à froid (Figure 3-34).

Les deux tubes CEA (*codes SRMA J37 et K12-M2*) sont aussi comparés en termes de résistances mécaniques et d'allongements répartis à la barre ODS ferritique MA957. La composition chimique de cette barre est différente puisqu'elle ne contient pas de tungstène mais du molybdène, et une teneur

CONFIDENTIEL

en titane plus importante (composition nominale Fe-14Cr-0,3Mo-1Ti-0,25Y_2O_3). Les résultats de traction sont disponibles pour deux états métallurgiques : une barre de MA957 dite à grains fins (200 à 300 nm de large pour quelques microns de long), et une barre de MA957 à grains recristallisés (10 à 50 µm de diamètre) [Réglé 1994]-[Alamo 2004] (Figure 3-34). L'ensemble des comparaisons est détaillé dans l'annexe 7.

Le tube CEA basse température (*code SRMA J37*) est celui qui présente les résistances maximales les plus élevées pour toute la gamme de température. L'écart avec les autres nuances est maximum à température ambiante, avec près de 800 MPa de différence entre le tube J37 (R_m ~ 1500 MPa) et la barre MA957 dans son état recristallisé (R_m ~ 700 MPa). **Avec l'augmentation de la température, l'écart tend à diminuer : toutes nuances confondues, les résistances mécaniques à 650°C sont comprises entre 300 et 475 MPa.**

L'évolution des valeurs d'allongements répartis avec la température est comparable pour toutes les nuances ODS, avec la présence du creux de ductilité observé précédemment. Cependant, le creux de ductilité est situé à plus haute température pour les barres (autour de 600°C-650°C).

L'évolution du comportement mécanique après mise en forme à froid se traduit par une diminution de la ductilité : les deux tubes CEA présentent un allongement réparti inférieur à celui de la barre J05, notamment à basse température.

Le tube J37, très écroui, présente une résistance maximale très élevée à température ambiante. Au contraire, le tube K12-M2 est moins résistant que la barre J05 et présente des résistances mécaniques intermédiaires, avec des valeurs plus proches de l'état grains fins de la barre MA957, à basse température, et similaires à l'état recristallisé MA957 à haute température.

CONFIDENTIEL

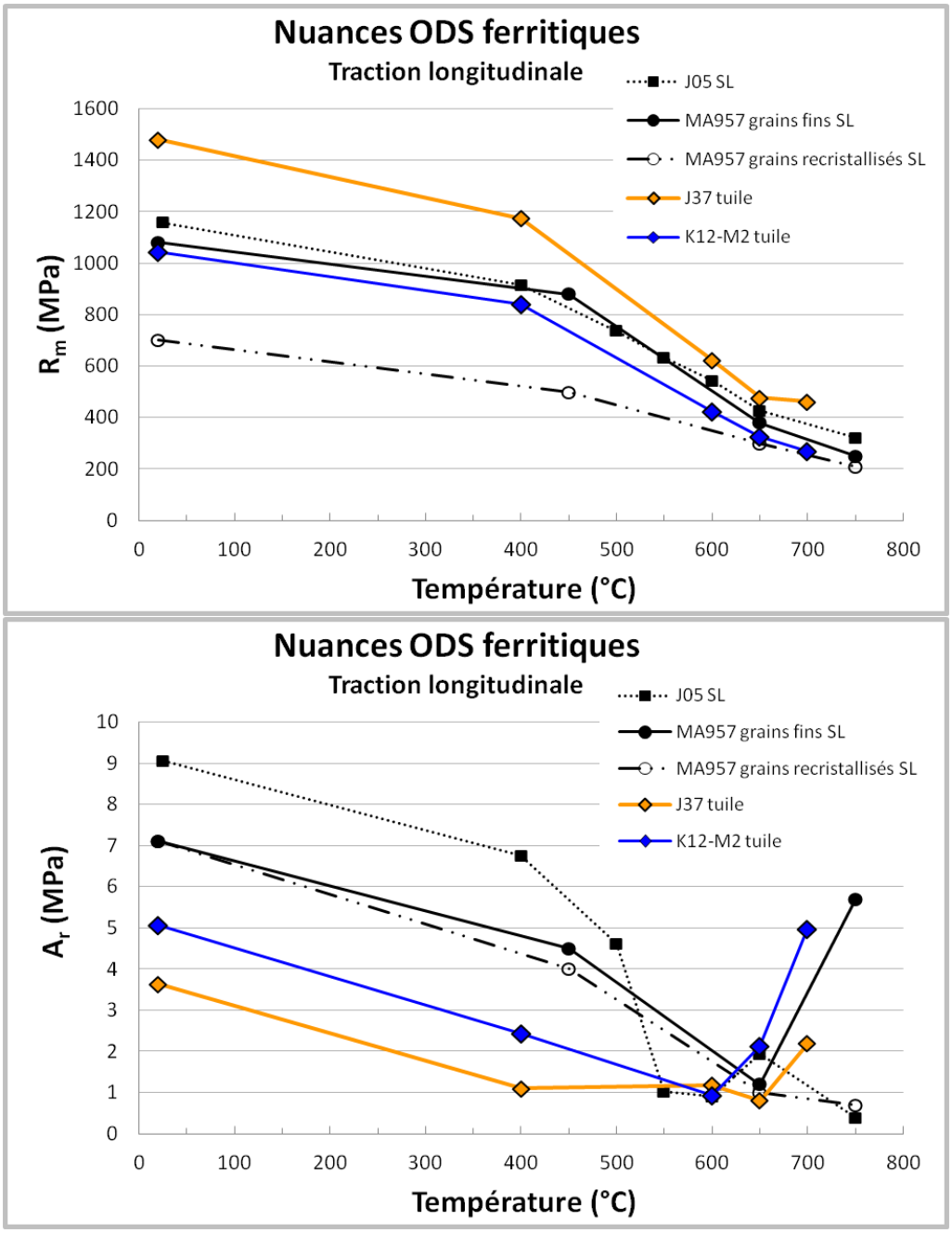


Figure 3-34 : Comparaison des propriétés en traction longitudinale pour les tubes ODS ferritiques CEA Fe-14Cr-1W codes SRMA J37 (courbe orange) et K12-M2 (courbe bleue), la barre ODS CEA Fe-14Cr-1W code SRMA J05 (rectangles noirs), et la barre ODS MA957 Fe-14Cr-0,3Mo-1Ti dans son état grains fins (rond noirs) et grains recristallisés (ronds vides) [Réglé 1994].

3.3.4. Synthèse des résultats obtenus sur les tubes ODS ferritiques CEA

Dans le cadre de ce travail de thèse, deux gammes de mise en forme ont été proposées pour transformer les tubes ODS ferritiques au CEA.

La première gamme (*code SRMA J37*), dite gamme basse température, est critique et mène d'ailleurs à une fissuration en dernière passe de laminage. Le tube obtenu en fin de gamme est très écroui, peu ductile et anisotrope (résistances systématiquement plus faibles pour la direction orthoradiale). Par rapport aux données de la littérature, le tube J37 présente une résistance mécanique extrêmement élevée à température ambiante, mais des propriétés mécaniques à chaud similaires ou plus faibles.

CONFIDENTIEL

La deuxième gamme proposée (*code SRMA K12-M2*), dite haute température, améliore considérablement la déformabilité à froid de l'ébauche tubulaire et permet une mise en forme conservative sans risque d'endommagement du tube. Cependant, la microstructure finale est hétérogène. Ce tube présente des propriétés en traction intermédiaires par rapport aux nuances de la littérature, avec des résistances mécaniques plutôt plus faibles à basse température, mais similaires à chaud.

Le travail mené sur la mise en forme à froid des tubes ODS ferritiques a permis **d'identifier les points critiques à maîtriser pour envisager une optimisation de la gamme de fabrication**. Plusieurs tubes ODS ferritiques ont été fabriqués, et des traitements thermiques de détensionnement permettant d'améliorer la déformabilité à froid ont été déterminés. Le premier objectif a été atteint : mettre en œuvre une gamme conservative permettant d'alimenter en matière tubulaire les études complémentaires.

Cependant, ces premiers résultats ne sont pas pleinement satisfaisants. L'anisotropie microstructurale induite par les procédés de filage et laminage est toujours présente dans le tube final. Les traitements thermiques mis en œuvre ne permettent pas de s'en affranchir totalement. Cela se traduit par une anisotropie de la microstructure et des propriétés mécaniques en traction, encore plus pénalisante vis-à-vis du fluage thermique. De plus, les résistances mécaniques à haute température correspondent tout juste à la limite fixée par le cahier des charges (R_m ~ 300 MPa à 670°C) [Garnier 2011].

En conclusion, une meilleure compréhension métallurgique des évolutions microstructurales au cours de la gamme est nécessaire. C'est l'objet du travail présenté dans le paragraphe suivant.

3.4. Compréhension des évolutions microstructurales au cours de la gamme de fabrication

Les matériaux ODS sont caractérisés par une métallurgie spécifique qui doit être connue et maîtrisée pour optimiser la gamme de transformation des tubes ODS ferritiques. **Une meilleure compréhension des mécanismes d'évolution de la microstructure du tube K12-M2 au cours de sa gamme de fabrication peut être un point de départ à la détermination des points critiques à ajuster en vue d'une optimisation.** Une analyse fine des caractérisations microstructurales réalisées sur des échantillons prélevés à différentes étapes de la gamme de transformation permet de proposer un scénario expliquant les évolutions métallurgiques de ce tube pendant sa mise en forme à froid. L'évolution de la microstructure au cours de la gamme de transformation est illustrée par des clichés en Microscopie Electronique à Balayage pour la poudre consolidée, et par des cartographies obtenues en *Electron BackScattered Diffraction* (EBSD), réalisées sur des échantillons prélevés dans le sens longitudinal à différentes étapes de la gamme.

A l'issue du broyage, la microstructure est homogène, les éléments Y, Ti et O sont dissouts au sein de la matrice métallique [Cayron 2004]-[Ratti 2009]-[Toualbi 2011]. Après un recuit de consolidation réalisé à 1100°C pendant 1h, les grains de poudre sont caractérisés par une microstructure bimodale, avec en périphérie des grains de quelques microns de larges et au centre des grains submicroniques (Figure 3-35).

CONFIDENTIEL

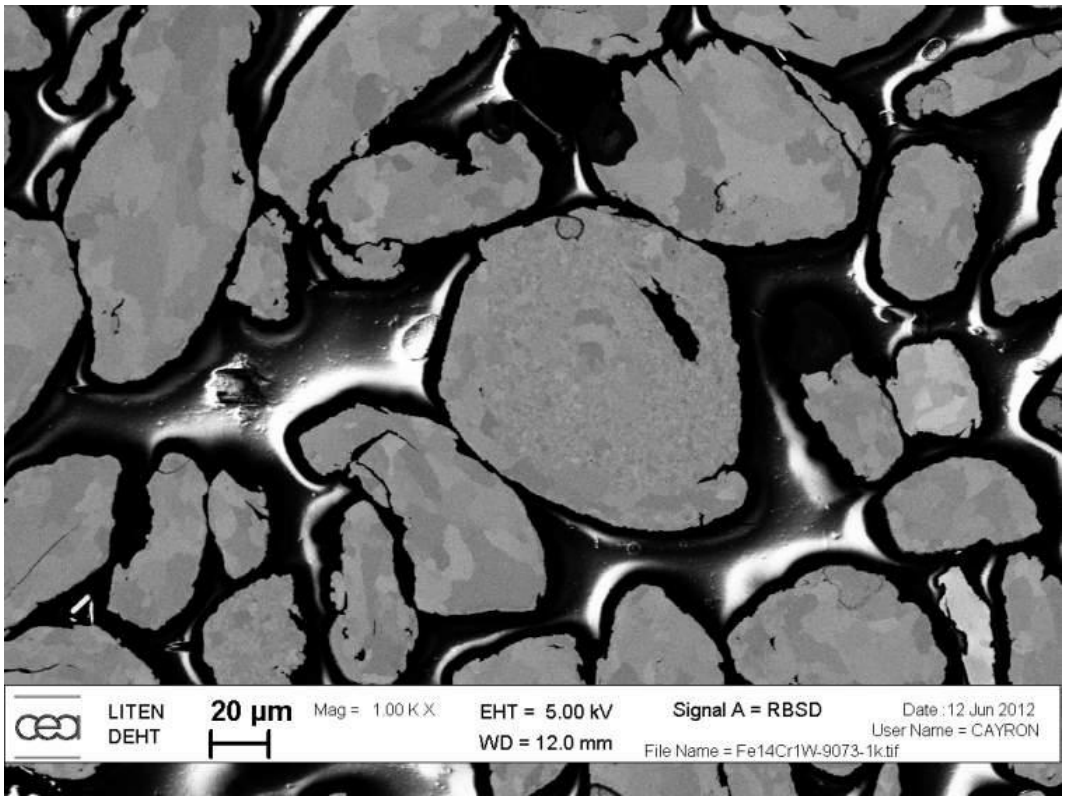


Figure 3-35 : Cliché MEB d'une poudre Fe-14Cr-1W ODS recuite à 1100°C/1h [Cayron 2012].

<u>Ebauche tubulaire Fe-14Cr-1W ODS brute de filage</u>

L'ébauche brute de filage présente une microstructure fine (grains microniques et submicroniques) et une texture cristallographique prononcée de type fibre-α, c'est-à-dire un alignement des axes cristallographiques <110> des grains parallèlement à la direction de filage (maximum d'intensité ~ 6, *cf.* Figure 3-36). Cette texture cristallographique est une texture de déformation, induite par le procédé d'extrusion à chaud. La cartographie de la Figure 3-36 est réalisée avec un grossissement suffisamment faible pour présenter une surface représentative de la microstructure globale. On retrouve une microstructure bimodale, caractérisée par deux populations de grains en termes de taille, de morphologie et d'orientation cristallographique. Une première population de gros grains micrométriques allongés dans le sens du filage et portant une texture prononcée de type fibre-α ; et une deuxième population de grains plus petits, équiaxes, qui porte elle aussi une texture cristallographique de type fibre-α, mais dont l'intensité est moindre. En effet, on voit clairement sur la cartographie que les plus gros grains sont verts en majorité, alors que les plus petits sont davantage multicolores.

CONFIDENTIEL

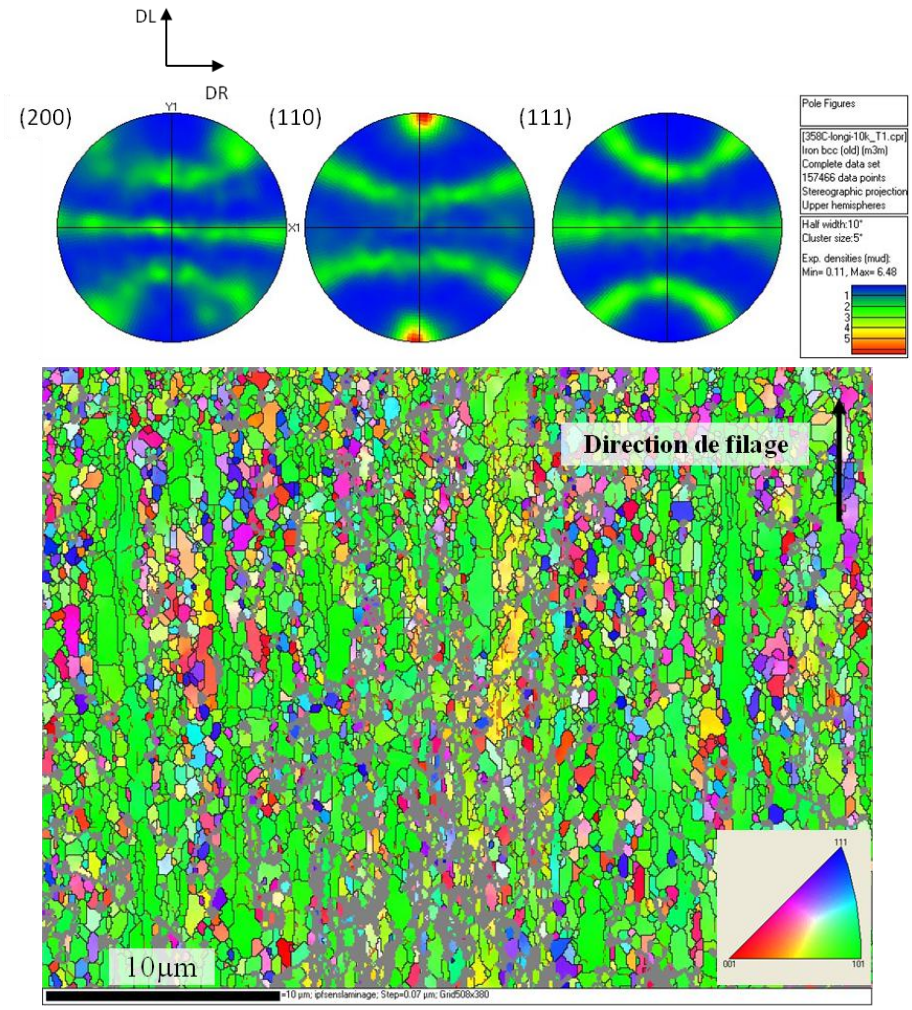


Figure 3-36 : Figures de pôle et cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS K12-M2 Fe-14Cr-1W brute de filage (grandissement x 10 000, pas de mesure 70 nm).

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer la présence en sortie de filage de cette population bimodale.

1ère hypothèse : La microstructure est homogénéisée pendant le filage mais les petits grains sont des grains recristallisés qui ont vécu une **recristallisation** dite **discontinue** (phénomène de germination/croissance). Cela expliquerait leur différence de taille par rapport aux gros grains, leur morphologie plus équiaxe et leur orientation cristallographique faiblement texturée, puisque s'il y a eu formation de germes de recristallisation, la microstructure est réinitialisée et ne présente donc plus les traces morphologiques et cristallographiques de la déformation.

2ème hypothèse : Les petits grains observés dans le brut de filage sont plutôt hérités de la structure de poudre recuite avant filage. Certains petits grains de la poudre pourraient croître mais rester plus durs et/ou plus stables parce que plus ancrés que les gros grains. La densité de dislocations et de nano-précipités bloquant le mouvement des joints de grains pourrait être plus importante dans ces grains. Les petits grains se comporteraient alors comme de petites billes très dures qui sont peu déformées pendant le filage, mais qui sont transportées dans une matrice plus molle (analogie du composite). Les gros grains, au contraire plus mous et moins ancrés, auraient une capacité à se déformer plus grande, à évoluer vers la texture de filage et éventuellement à former des sous-structures : les gros grains allongés seraient alors scindés en sous-grains, dont les désorientations

CONFIDENTIEL

cristallographiques augmenterait au cours de la déformation. Ces sous-structures pourraient ensuite croître (d'autant plus que les désorientations auraient augmenté), tout en conservant la texture cristallographique héritée du filage. C'est ce qu'on appelle la **recristallisation continue** [Gourdet 2003].

On notera que la recristallisation discontinue est généralement favorisée par des joints de grains se déplaçant rapidement (mobilité importante), et des dislocations se réarrangeant difficilement. Inversement, la recristallisation continue est généralement associée à des joints de grains peu mobiles, et des dislocations se réarrangeant bien. Dans le cas des aciers ODS ferritiques, il est difficile de trancher car la présence des précipités et éléments d'alliage peut modifier à la fois la mobilité des dislocations (précipités nanométriques) et celle des joints de grains (précipités microscopiques). On peut aussi envisager qu'à des degrés divers, les deux mécanismes proposés soient présents.

Afin d'analyser plus finement cette microstructure initiale, une cartographie est réalisée avec un pas de mesure plus petit, de l'ordre de 20 nm, au lieu des 70 nm utilisés précédemment (Figure 3-37). On distingue en rouge les sous-joints de grains (critère de désorientation > 4°), qui témoignent d'un mécanisme de sous-structuration des grains les plus gros.

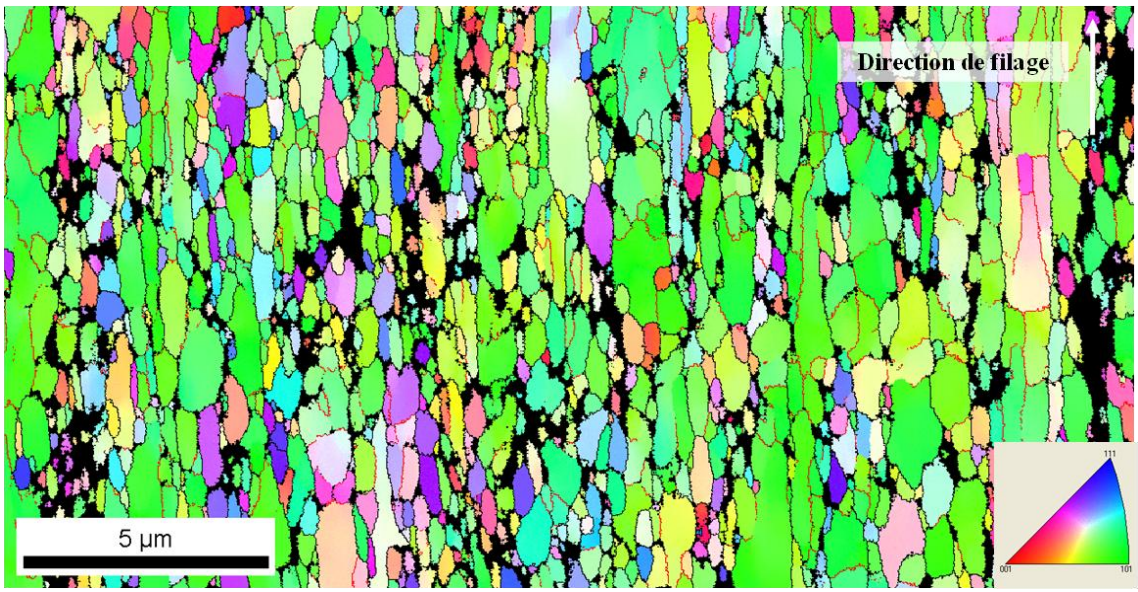


Figure 3-37 : Cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS K12-M2 Fe-14Cr-1W brute de filage (grandissement x 5000, pas de mesure 23 nm, sous-joints de grains en rouge).

A partir de cette cartographie, une partition est réalisée, en suivant un critère sur la taille des grains. Sur la Figure 3-38, seuls les grains présentant un rayon équivalent supérieur au micron sont conservés. Les grains sont allongés dans le sens du filage avec un facteur de forme conséquent : jusqu'à une dizaine de micromètres de long pour seulement quelques micromètres de large. Leur orientation cristallographique est pratiquement exclusivement de type fibre-α, avec un maximum d'intensité très élevée, de l'ordre de 8.

CONFIDENTIEL

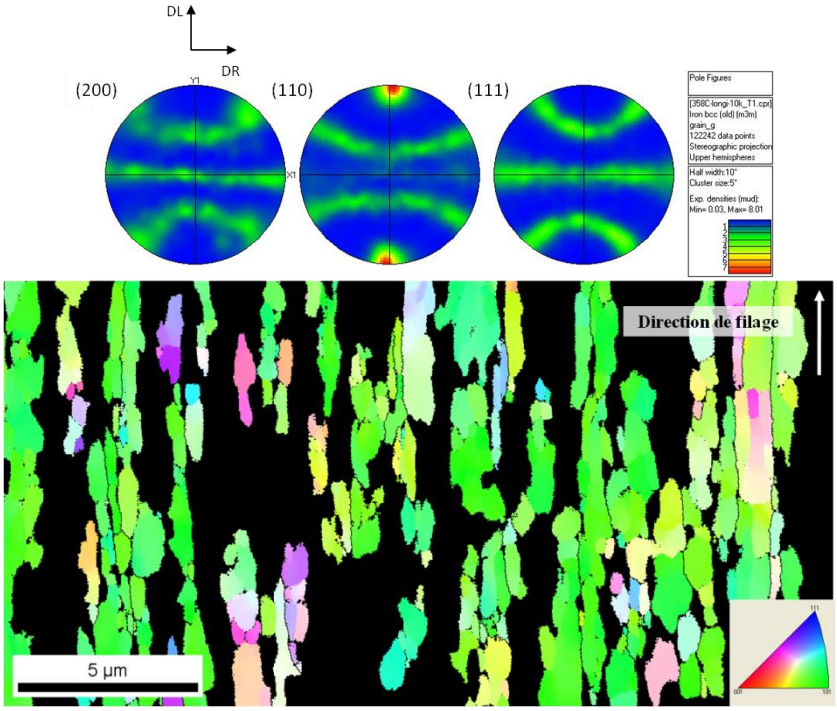


Figure 3-38 : Figures de pôle et cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS K12-M2 Fe-14Cr-1W brute de filage. Partition des grains par critère de taille : grains > 1 µm.

De la même manière, la Figure 3-39 présente les grains dont le rayon équivalent est submicronique. Le facteur de forme semble plus faible, certains grains sont mêmes équiaxes. La texture cristallographique, de type fibre-α, est beaucoup moins marquée (maximum d'intensité ~ 3).

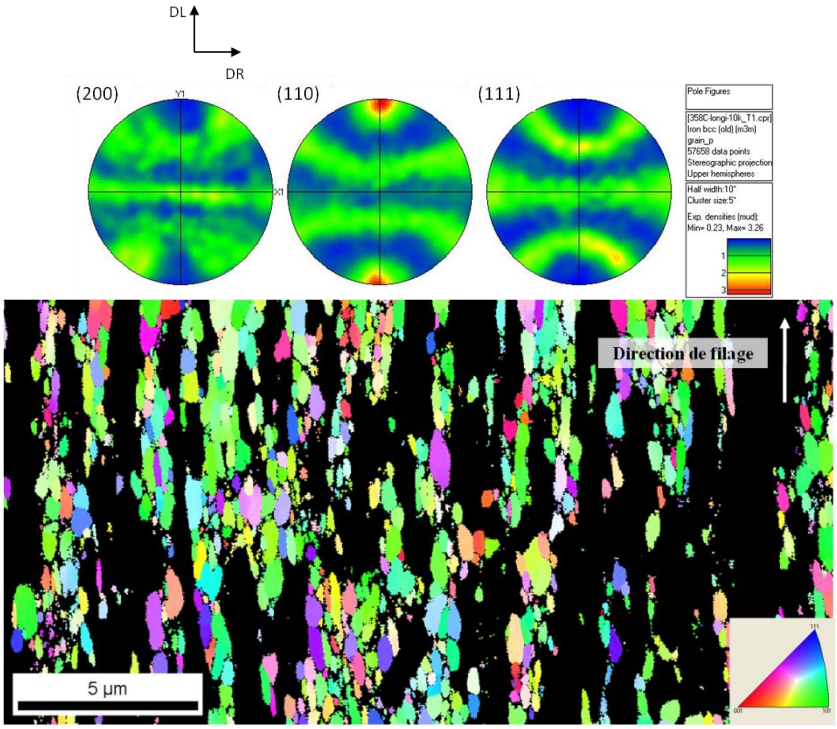


Figure 3-39 : Figures de pôle et cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS K12-M2 Fe-14Cr-1W brute de filage. Partition des grains par critère de taille : grains submicroniques.

CONFIDENTIEL

Pour appréhender la propension de l'ébauche brute de filage à évoluer lors de recuits, il faut évaluer l'énergie stockée au sein de la microstructure à l'issue de l'extrusion à chaud. Une analyse des niveaux de désorientations internes est réalisée sur ces cartographies. Deux analyses complémentaires sont mises en pratique : une analyse des sous-structures formées pendant le filage (Figure 3-40) ; et une analyse de type KAM (*Kernel Average Misorientation*), qui permet une évaluation des niveaux de désorientation angulaire au sein des grains (Figure 3-41).

Le critère de désorientation choisi pour définir les joints de grains est de 15°. Lorsque l'on ajoute à ce critère la définition de sous-joints de grains plus faiblement désorientés, on voit apparaître de nombreuses sous-structures, très visibles notamment dans les grains les plus grands (Figure 3-40). Plus la désorientation angulaire est grande, plus le sous-joint voit sa mobilité augmenter.

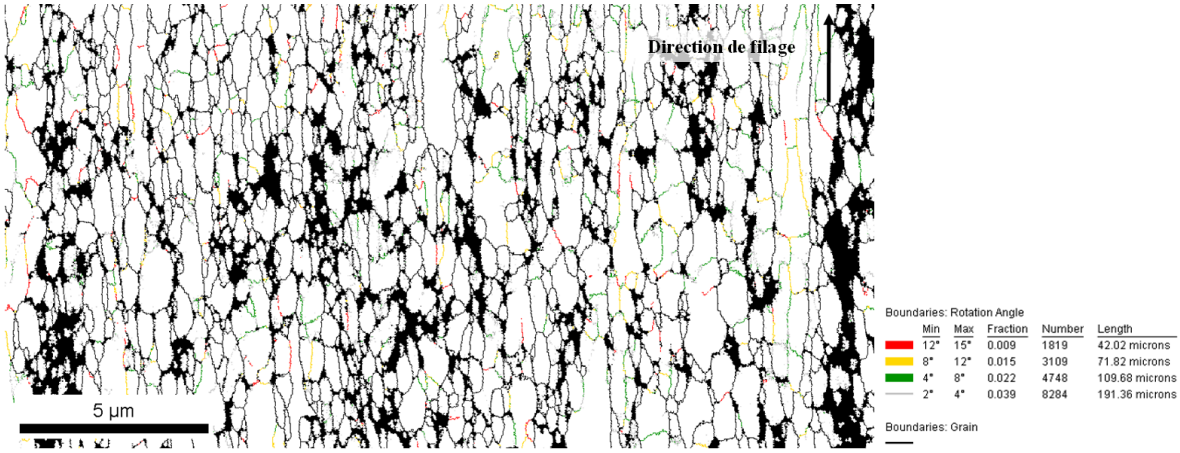


Figure 3-40 : Cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS K12-M2 Fe-14Cr-1W brute de filage Critère de désorientation des joints de grain de 15° (noir), sous-joints de grain < 15°.

On observe la présence de quelques sous-joints dans les grains submicroniques, mais ils sont moins nombreux et plus faiblement désorientés que dans les grands grains. Les désorientations internes sont plus marquées dans les grains microniques : l'énergie interne stockée au sein de ces grains sous forme de sous-joints de grains est donc plus grande que dans les grains submicroniques.

L'analyse de type KAM permet de déterminer la désorientation moyenne entre l'orientation du pixel considéré et l'orientation de chaque pixel du périmètre du Kernel lié à ce pixel (*cf.* chapitre 2). La cartographie KAM de l'ébauche tubulaire brute de filage présente une couleur uniforme : sur le périmètre du Kernel, les pixels voisins au rang 3 sont caractérisés par une orientation très proche (voire la même orientation) que le pixel considéré. Seuls les sous-joints de grains ressortent de la figure (Figure 3-41). Sur l'ensemble des grains, l'analyse KAM révèle donc un niveau général de désorientation angulaire faible, excepté au niveau des sous-joints de grains : la microstructure obtenue à l'issue du filage présente une remarquable stabilité, issue d'une restauration avancée qui a pu avoir lieu dynamiquement et/ou au cours du refroidissement.

CONFIDENTIEL

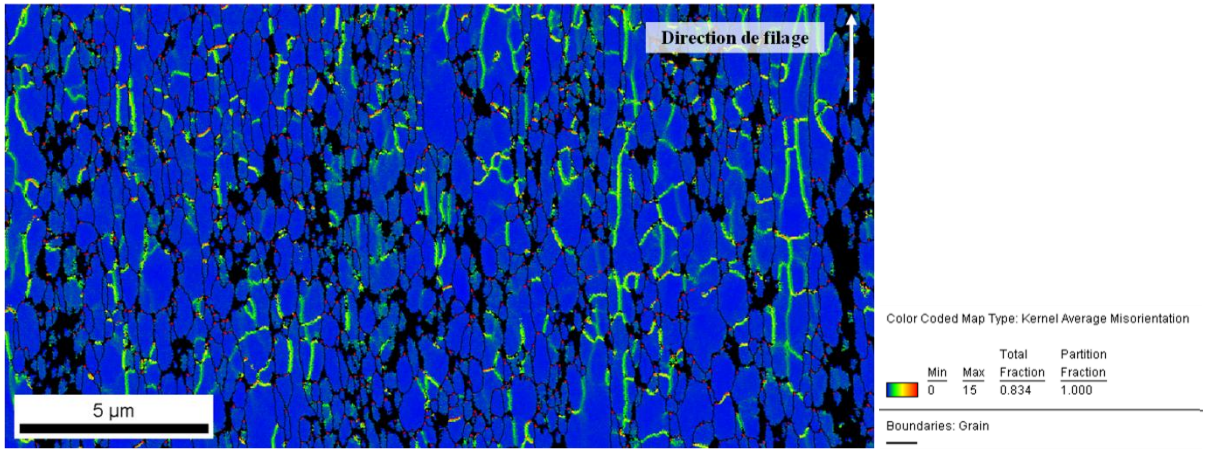


Figure 3-41 : Cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS K12-M2 Fe-14Cr-1W brute de filage (analyse en Kernel Average Misorientation, 3èmes voisins interrogés).

Au sein des sous-structures, l'homogénéité des orientations cristallographiques indique qu'il existe peu de dislocations géométriquement nécessaires (dislocations de type GND). Cela ne veut pas dire qu'il n'y a pas de dislocations statistiquement stockées (dislocations de type SSD), puisque celles-ci ne sont pas détectables à partir des orientations cristallographiques. D'ailleurs, ces dislocations SSD sont visibles sur les clichés MET obtenus sur des barres ODS ferritique, comme la barre J05 par exemple [Praud 2012].

L'analyse KAM, réalisée indépendamment sur chacune des deux populations, est reportée sous forme d'histogrammes des désorientations intragranulaires (Figure 3-42 et Figure 3-43). Pour l'ensemble des grains, près de 70% à 80% des pixels présentent une valeur de KAM inférieure à 3°. Ce résultat vient appuyer l'observation de la Figure 3-41.

Pour les gros grains, la distribution de la désorientation est continue (Figure 3-42). C'est le signe d'une **recristallisation continue** des gros grains pendant le filage, expliquant la présence de toutes les sous-structures formées de sous-joints de grains plus ou moins désorientés et de la texture prononcée de type fibre-α directement héritée de la déformation.

CONFIDENTIEL

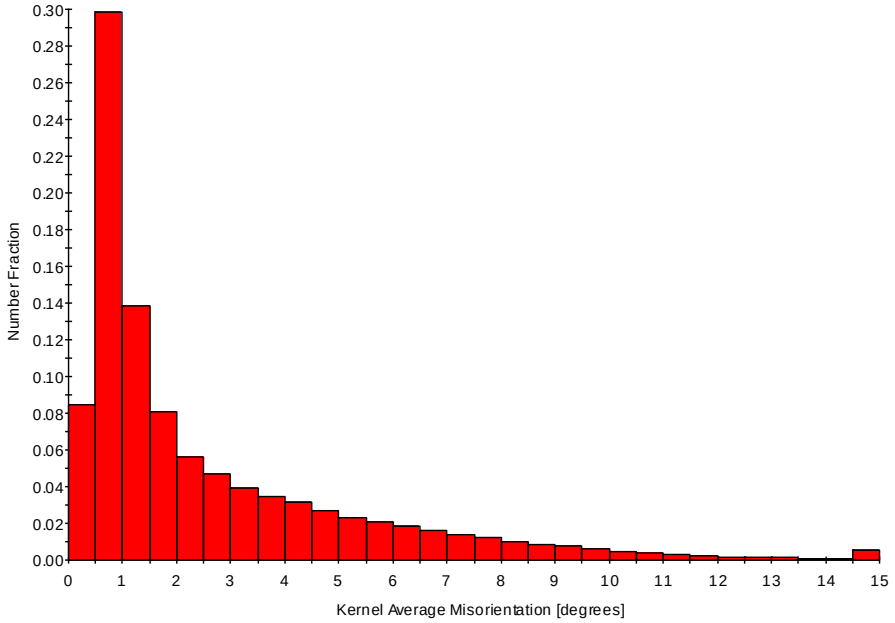


Figure 3-42 : Distribution des désorientations KAM (10èmes voisins interrogés) de l'ébauche tubulaire ODS Fe-14Cr-1W brute de filage (grains > 1 µm)[2].

Pour les petits grains, l'analyse est similaire, avec une évolution continue de la désorientation (Figure 3-43). Une différence apparaît si l'on prend en compte les désorientations les plus fortes : seulement 20% des pixels des grains submicroniques présentent une valeur de KAM supérieure à 3°, contre 30% pour les gros grains.

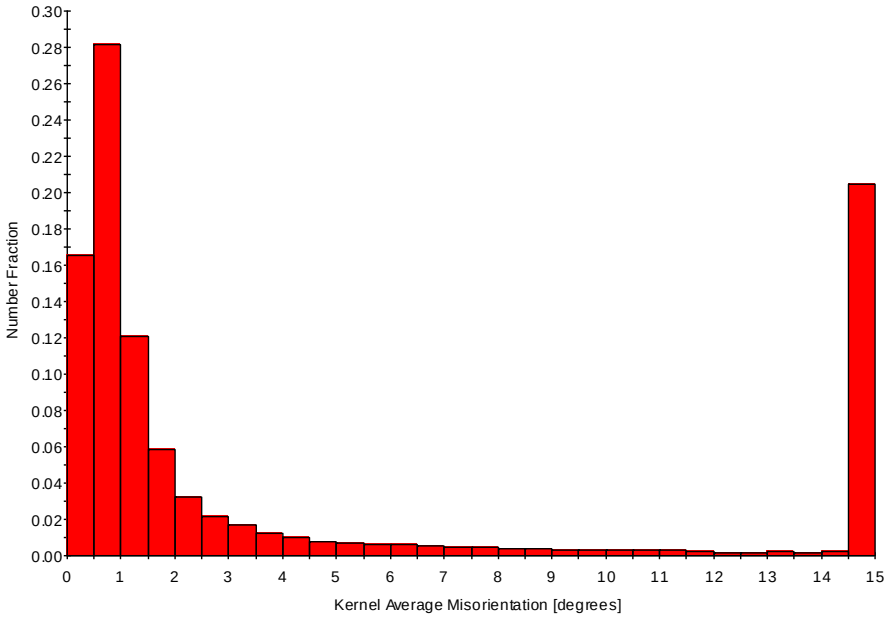


Figure 3-43 : Distribution des désorientations KAM (10èmes voisins interrogés) de l'ébauche tubulaire ODS Fe-14Cr-1W brute de filage (grains submicroniques)[2].

[2] La fraction de pixels dont les valeurs de KAM sont trouvées égales à 15° (critère de désorientation choisi pour définir un joint de grains) est à exclure de cette analyse : il s'agit d'une erreur numérique du logiciel de traitement de la cartographie EBSD.

CONFIDENTIEL

La présence d'une quantité d'énergie stockée moins importante dans les grains submicroniques se traduit donc à la fois par moins de sous-structures, et par des sous-joints plus faiblement désorientés. Ces observations sont compatibles avec l'idée de grains submicroniques plus « durs » que les gros grains, c'est-à-dire concentrant moins de déformation.

En conclusion, pour présumer de l'évolution de cette microstructure, on peut retenir qu'il y a une quantité d'**énergie stockée** globalement **faible** dans l'ébauche tubulaire ODS ferritique brute de filage : sa capacité à recristalliser sera donc limitée. De plus, la quantité d'énergie stockée est plus faible dans les grains submicroniques.

<u>Ebauche tubulaire Fe-14Cr-1W ODS brute de filage + 1250°C/30min</u>

Après un recuit à 1250°C pendant 30 minutes, l'ébauche présente une évolution remarquable de la microstructure en termes de taille des grains et de facteurs de forme. La texture cristallographique de type fibre-α héritée du filage est toujours prononcée, avec un maximum d'intensité de l'ordre de 8. La taille de l'ensemble des grains a augmenté (Figure 3-44).

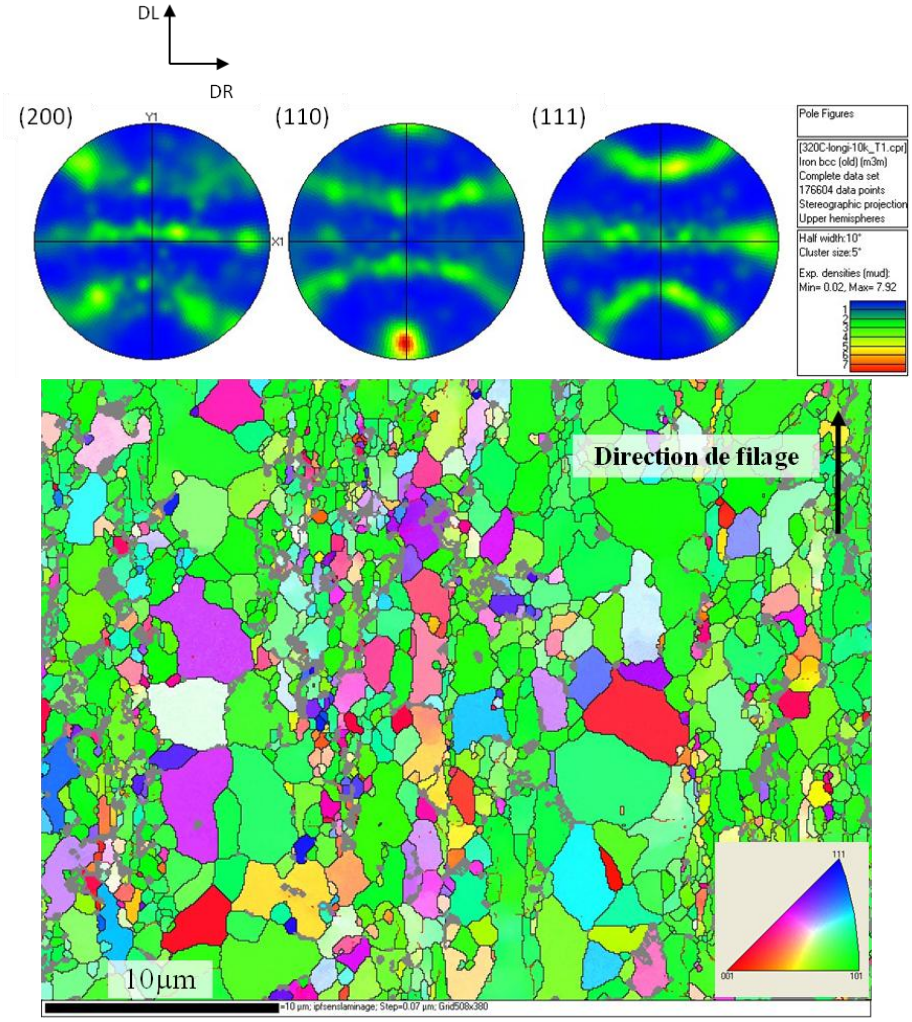


Figure 3-44 : Figures de pôle et cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS K12-M2 Fe-14Cr-1W après un recuit à 1250°C pendant 30 minutes (grandissement x 10 000, pas de mesure 70 nm).

CONFIDENTIEL

Comme précédemment, l'analyse des données EBSD est simplifiée par une partition des grains suivant un critère de taille. Les gros grains, dont le rayon équivalent est supérieur au micron, ont vu leur facteur de forme diminuer, mais ils portent toujours une texture cristallographique de type fibre-α très marquée : d'après les figures de pôles locales réalisées sur une partition des grains ne prenant en compte que les tailles supérieures au micron, le maximum d'intensité est de l'ordre de 8 (Figure 3-45).

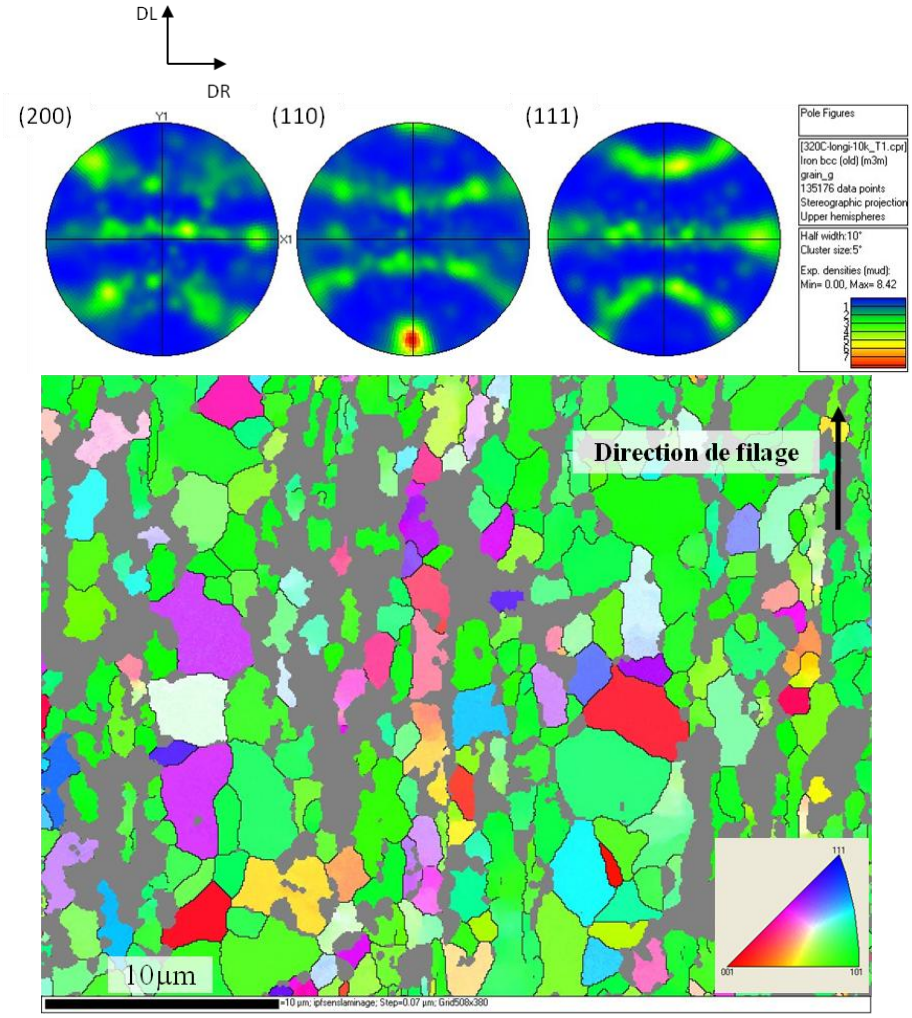


Figure 3-45 : Figures de pôle et cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS K12-M2 Fe-14Cr-1W après un recuit à 1250°C pendant 30 minutes Partition des grains par critère de taille : grains > 1 µm.

Les grains submicroniques portent aussi une texture cristallographique de type fibre-α : le maximum d'intensité est un peu plus faible, autour de 6 (Figure 3-46).

CONFIDENTIEL

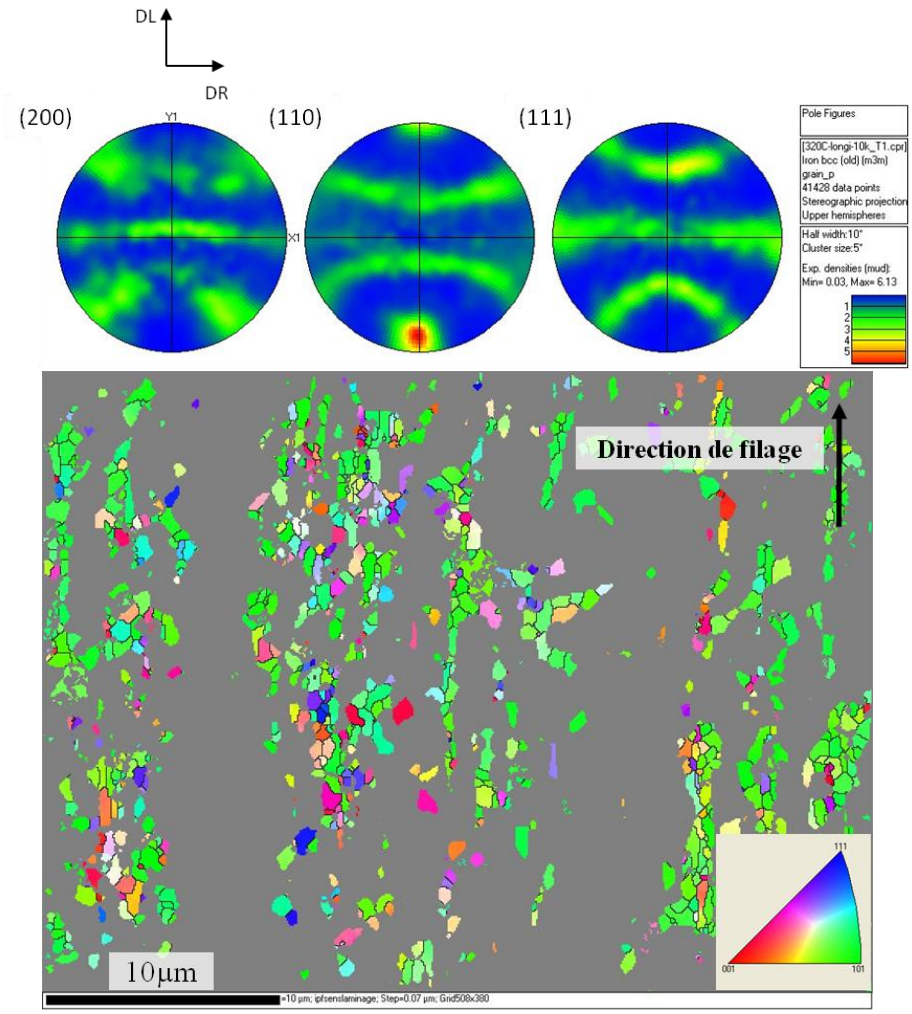


Figure 3-46 : Figures de pôle et cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS K12-M2 Fe-14Cr-1W après un recuit à 1250°C pendant 30 minutes Partition des grains par critère de taille : grains submicroniques.

<u>Evolution des tailles des grains :</u>

Après filage, la microstructure est fine, caractérisée par un grand nombre de grains submicroniques et des grains microniques, dont les plus gros présentent quelques microns de long pour quelques centaines de nanomètres de large (Figure 3-36). L'histogramme de la Figure 3-47 montre la distribution du diamètre équivalent estimé des grains sur l'ébauche tubulaire brute de filage. Près de 80% des grains présentent un diamètre équivalent inférieur à 3 microns, et aucun grain ne présente un diamètre moyen équivalent supérieur à 5 microns.

CONFIDENTIEL

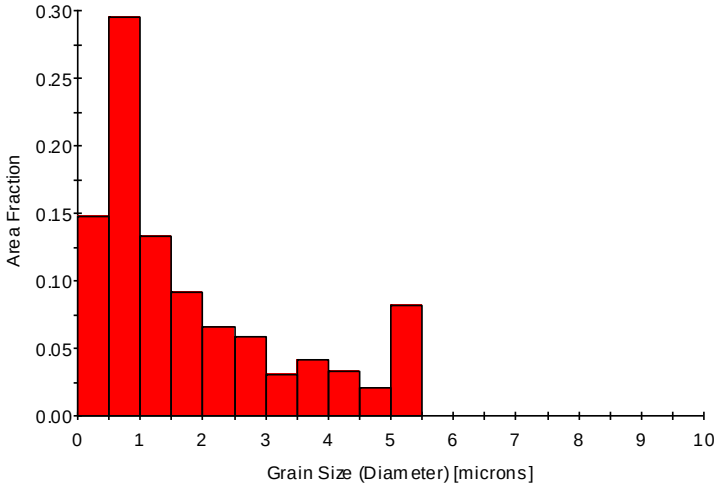


Figure 3-47 : Distribution de taille des grains (diamètre équivalent) pour l'ébauche tubulaire ODS Fe-14Cr-1W brute de filage.

Après recuit, la microstructure présente des tailles de grains bien supérieures : les plus gros grains peuvent atteindre une dizaine de microns de long et les petits grains ont un diamètre équivalent de l'ordre du micron (Figure 3-44). L'histogramme de la Figure 3-48 indique une augmentation générale de la taille des grains, avec seulement la moitié des grains dont le diamètre équivalent est inférieur à 3 microns. De plus, la fraction des grains submicroniques est bien plus faible à l'issue du recuit : seulement 15% des grains ont un diamètre équivalent inférieur au micron, contre près de 45% sur l'ébauche brute de filage.

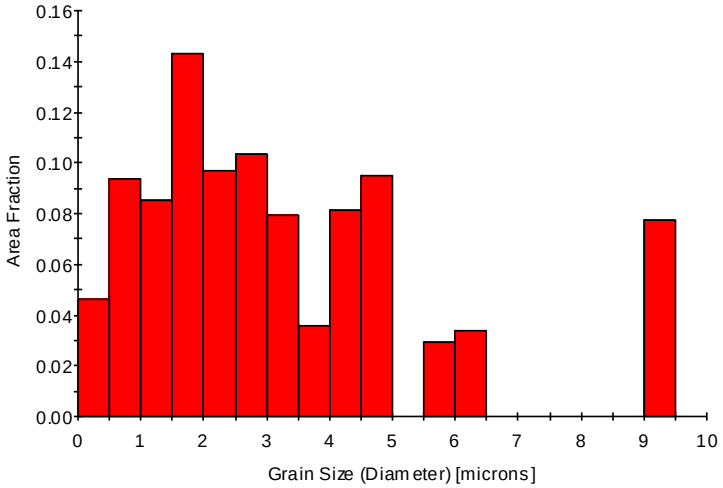


Figure 3-48 : Distribution de taille des grains (diamètre équivalent) pour l'ébauche tubulaire ODS Fe-14Cr-1W après un recuit à 1250°C pendant 30 minutes.

Les petits grains, qui étaient caractérisés, à l'issue du filage, par une quantité d'énergie stockée plus faible, ont grossi au détriment des grains plus gros. Ce n'est pas une simple croissance puisque la force motrice de migration des grains n'est pas uniquement capillaire : elle dépend de la différence d'énergie stockée de part et d'autre du joint de grains. Un grain qui a stocké plus d'énergie que son voisin a tendance, au cours du recuit, à disparaître au profit du grossissement du grain voisin moins énergétique (en l'occurrence, au profit des grains submicroniques). Ce **phénomène de croissance induite** par une **différence d'énergie stockée** est appelé en anglais SIBM, c'est-à-dire *Strain Induced Boundary Migration*.

CONFIDENTIEL

Le critère de désorientation choisi pour définir les joints de grain est de 15°. Là encore, on ajoute des critères de désorientation plus faibles pour laisser apparaître les sous-joints de grains (Figure 3-49).

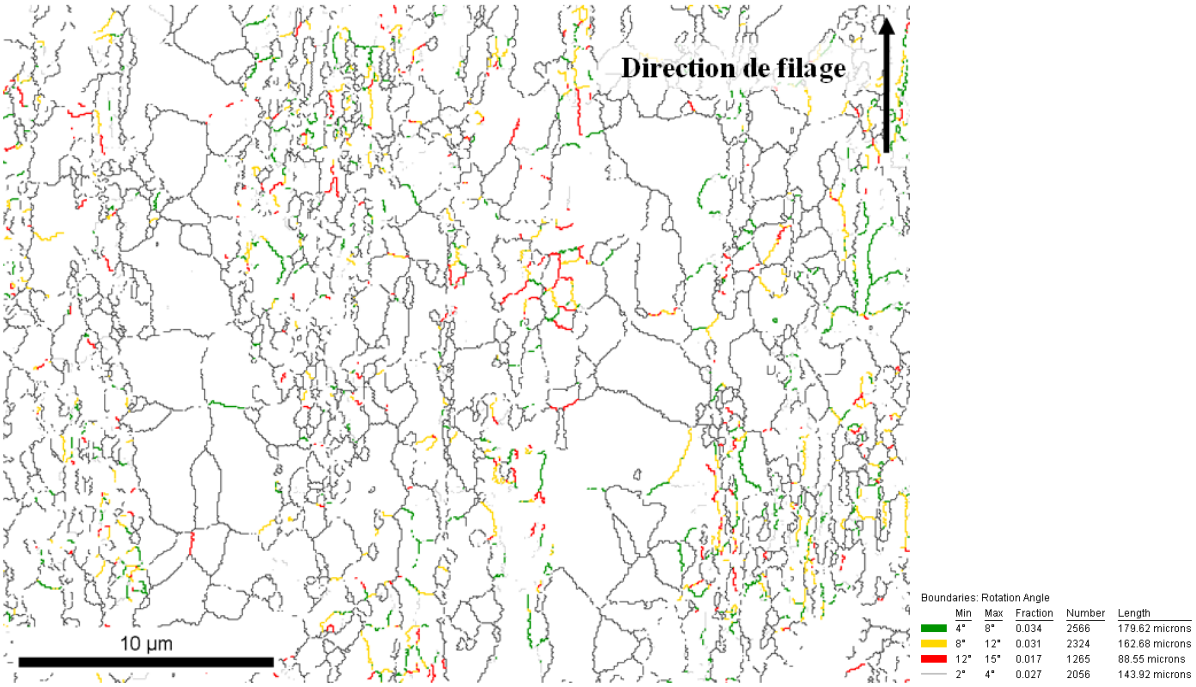


Figure 3-49 : Cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS K12-M2 Fe-14Cr-1W après un recuit à 1250°C pendant 30 minutes. Critère de désorientation des joints de grain de 15° (noir), sous-joints de grain < 15°.

Après le recuit, la présence des sous-structures persiste pratiquement uniquement au sein des grains les plus petits. Il semble donc que le **moteur de la croissance** pendant le recuit soit la **disparition des sous-structures**. L'énergie stockée au sein des gros grains sous forme de sous-joints induit une migration des joints de grains. C'est le phénomène, décrit précédemment, de croissance de type SIBM, induite par une différence d'énergie stockée entre deux grains voisins.

L'analyse fine des données EBSD indique que l'évolution microstructurale de l'ébauche tubulaire pendant le recuit à haute température n'est pas une recristallisation de type germination puis croissance de nouveaux grains. Il n'y a pas de **création de germes**, exempts de tous défauts, au sein des sous-structures, ce qui explique la persistance de la texture cristallographique de type fibre-α, issue du filage. Il s'agit donc de migration de joints de grains, qui n'implique pas de réinitialisation de la microstructure. Cependant, ce n'est pas une simple croissance de grains, mais plutôt une **croissance induite**, au sens où la force motrice est liée à la différence d'énergie stockée de part et d'autre du joint de grains, et pas seulement à la capillarité.

Cette forte croissance des grains, qui peut être accompagnée d'une coalescence des nano-précipités, est à l'origine de la baisse conséquente de dureté mesurée après le recuit de l'ébauche tubulaire K12-M2, et par conséquent, de l'augmentation de la déformabilité à froid de cette ébauche. Cette croissance, induite par une différence d'énergie stockée entre les grains (SIBM), correspond à une **évolution brutale** de la microstructure. En effet, l'ébauche tubulaire J37 a subi un recuit à 1150°C, c'est-à-dire seulement 100°C de moins que l'ébauche tubulaire K12-M2, et ne présente aucun signe d'une évolution microstructurale comparable. La dureté reste très élevée et les grains ne semblent pas avoir grossi de manière significative. Avant d'atteindre la température de déclenchement de la

CONFIDENTIEL

croissance, la microstructure n'évolue pratiquement pas. Ces observations sont à modérer puisque les deux ébauches tubulaires ne sont pas issues du même lot de poudre et n'ont pas subi les mêmes conditions de filage, mais des évolutions brutales de croissance ont déjà été observées dans des nuances ODS ferritiques [Réglé 1994].

Ebauche tubulaire Fe-14Cr-1W ODS brute de filage + 1250°C/30min + 20% de laminage

Après l'introduction d'un taux de réduction par laminage de l'ordre de 20%, l'ébauche tubulaire est caractérisée par une texture morphologique prononcée. Pour toutes les tailles de grains, on retrouve une forme allongée dans la direction du laminage. La distribution de taille des grains est relativement large, avec des gros grains de quelques microns de large contre une dizaine de microns de long, et des petits grains dont la largeur n'excède pas le micron. La texture cristallographique de type fibre-α est toujours marquée (maximum d'intensité ~ 7), mais on observe la présence de quelques renforts sur la fibre (Figure 3-50). Une nouvelle orientation cristallographique apparaît, de type (100) <111>, illustrée sur la cartographie par les grains rouges. Les analyses de type KAM ne révèlent pas de différence d'énergie stockée entre les grains texturés (110) <111> et les grains texturés (100) <111>.

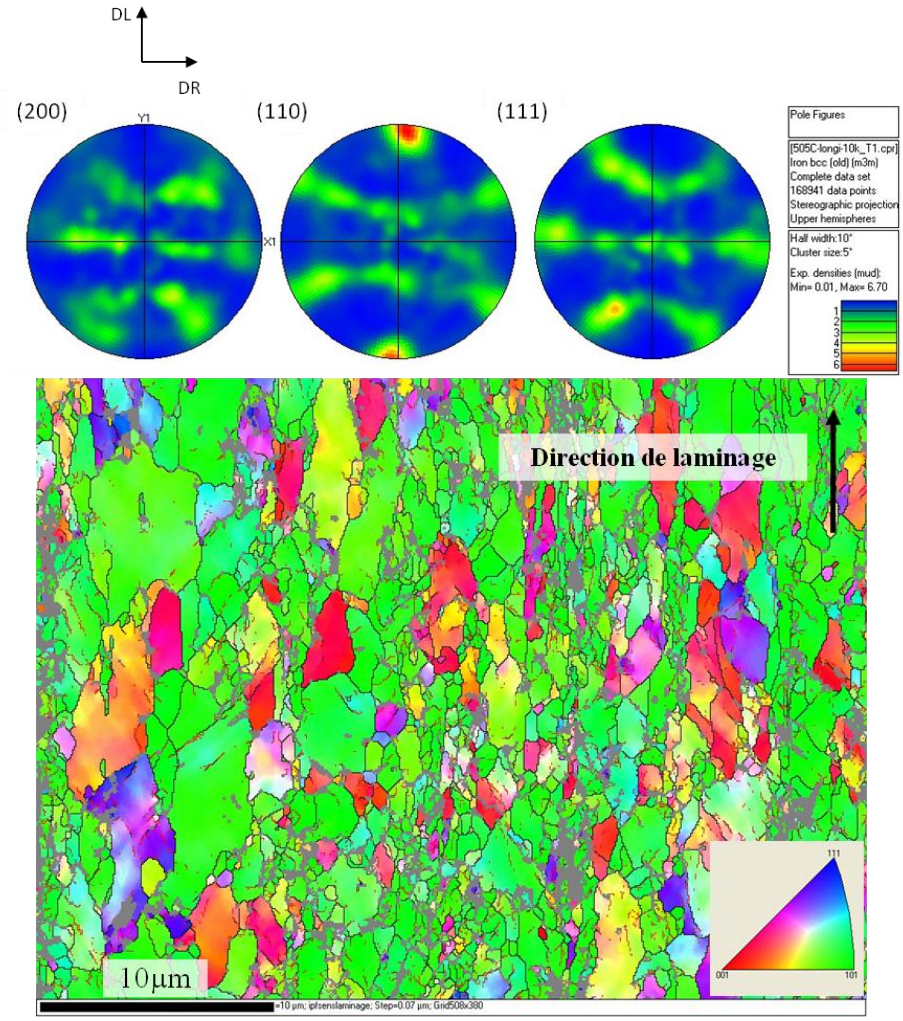


Figure 3-50 : Figures de pôle et cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS K12-M2 Fe-14Cr-1W après un recuit à 1250°C pendant 30 minutes et un taux de réduction par laminage de 20% (grandissement x 10 000, pas de mesure 70 nm).

CONFIDENTIEL

Ebauche tubulaire Fe-14Cr-1W ODS brute de filage + 1250°C/30min + 20% de laminage + 1200°C/1h

Le recuit de détensionnement réalisé à 1200°C pendant 1 heure ne permet pas d'éliminer la texture morphologique induite par le laminage : l'allongement de certains grains dans la direction de la déformation est conservé. La taille des grains les plus gros semble avoir encore augmenté, mais on retrouve une large distribution de taille avec des grains dont la largeur varie entre 1 et 10 microns pour une longueur de plusieurs microns. La texture cristallographique très marquée, de type fibre-α, est conservée (maximum d'intensité ~ 10). Cependant, la cartographie montre une disparition globale des grains rouges, texturés selon (100) <111> (Figure 3-51).

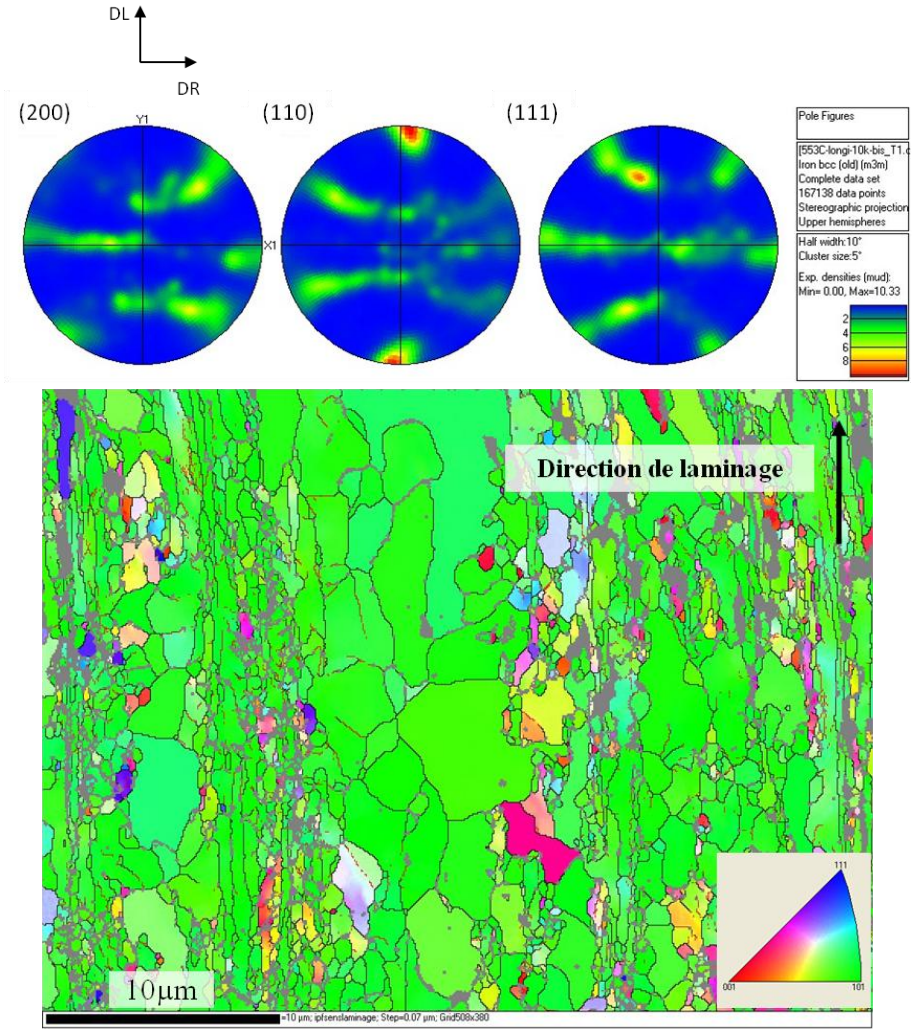


Figure 3-51 : Figures de pôle et cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS K12-M2 Fe-14Cr-1W après un recuit initial à 1250°C pendant 30 minutes, un taux de réduction par laminage de 20%, et un recuit intermédiaire à 1200°C pendant 1 heure (grandissement x 10 000, pas de mesure 70 nm).

Cela pourrait être expliqué par le fait que les grains texturés selon (100) <111> stockeraient plus d'énergie pendant le laminage que les grains orientés selon la fibre-α. Cette différence d'énergie stockée n'a pas pu être détectée par une analyse des niveaux de désorientations intragranulaires (analyse KAM). Cependant, l'énergie pourrait être stockée sous forme de dislocations statistiquement stockées (dislocations de type SSD), qui ne sont pas détectables à partir des orientations cristallographiques. Seules des observations au MET pourraient venir valider ou invalider

CONFIDENTIEL

cette hypothèse de différence d'énergie stockée entre les grains selon leur orientation cristalline. Si les clichés MET valident cette hypothèse, alors les grains les moins énergétiques, en l'occurrence les grains orientés selon la fibre-α, auraient tendance à croître pendant le recuit, au détriment des grains texturés selon (100) <111>, ce qui expliquerait l'évolution microstructurale observée.

3.4.1. Synthèse de l'analyse EBSD

L'analyse fine des échantillons prélevés à différentes étapes de la gamme de transformation du tube K12-M2 a permis de proposer une interprétation de l'effet des recuits sur la microstructure. Il semble qu'il n'y ait **pas de réinitialisation totale de la microstructure** : le tube garde la trace de la déformation plastique tout au long de la gamme. Le recuit initial à haute température permet une croissance des grains et une augmentation de la déformabilité, mais cette évolution microstructurale n'est vraisemblablement pas une réelle recristallisation : il s'agit d'une **croissance des grains induite par une différence d'énergie stockée (SIBM)**, qui ne permet pas de s'affranchir totalement de l'anisotropie morphologique et cristallographique induite par le filage. De même, les traitements thermiques intermédiaires n'induisent pas de recristallisation, d'où la **microstructure finale hétérogène** seulement partiellement restaurée. Il est donc nécessaire de continuer l'optimisation des gammes de transformation des nuances ODS ferritiques.

3.5. Evolution des gammes de transformation

L'étude de la mise en forme à froid d'une nuance ODS ferritique nous a permis d'identifier les points critiques à surmonter en vue d'une optimisation de la gamme de transformation. A l'issue de ce travail de thèse, deux voies d'amélioration se distinguent :

1) augmenter la déformabilité à froid du matériau ;

2) réduire l'anisotropie de la microstructure et des propriétés mécaniques finales.

La Figure 3-52 illustre ces deux options, détaillées dans les paragraphes suivants.

L'**augmentation de la déformabilité à froid** des nuances ODS ferritiques passe par la maîtrise du niveau de dureté de l'ébauche tubulaire. La mise en œuvre d'une gamme haute température a permis d'améliorer considérablement la déformabilité à froid du tube. Une autre option, qui consisterait à diminuer la température tout en augmentant la durée de maintien, est envisagée et présentée dans le paragraphe suivant.

La **réduction de l'anisotropie finale** pourrait passer par la maîtrise d'une recristallisation de type germination puis croissance de nouveaux grains, qui permettrait de limiter les textures cristallographiques et morphologiques. Dans ce but, l'influence des traitements thermiques sur la microstructure d'un tube ferritique ODS est détaillée, puis l'influence du procédé de mise en forme sur la recristallisation est évoquée.

CONFIDENTIEL

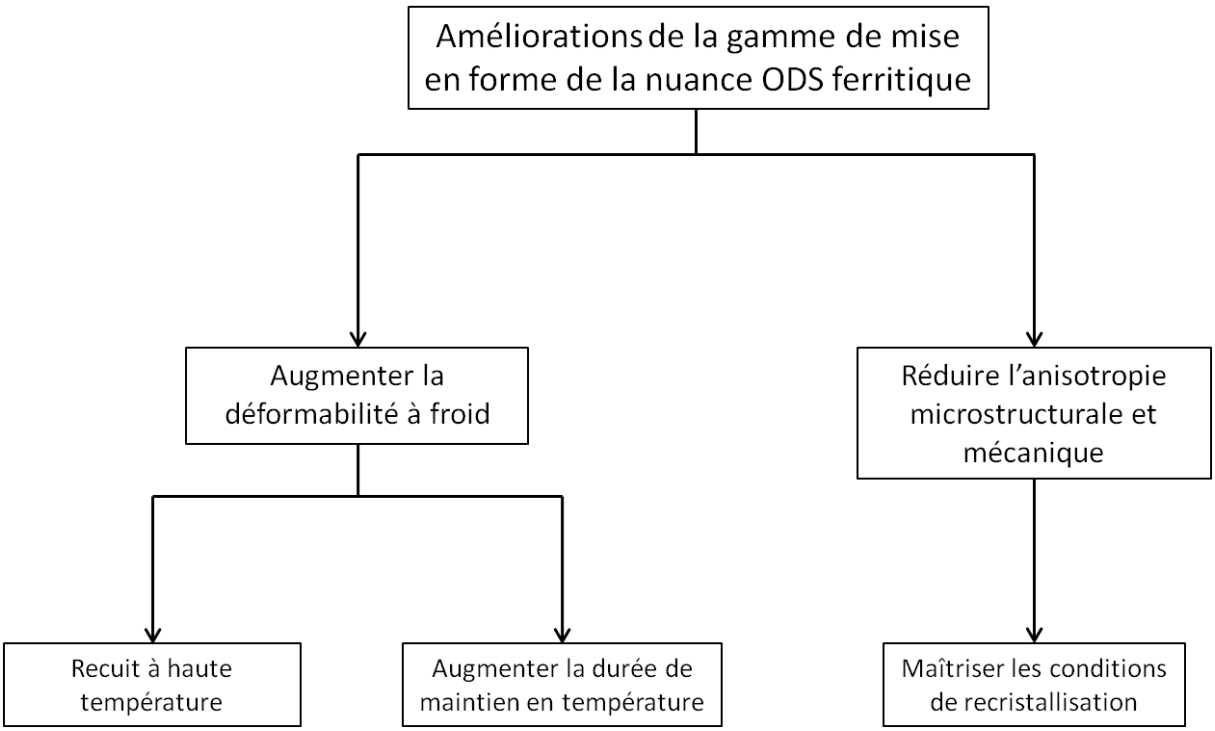


Figure 3-52 : Schéma des options d'améliorations de la gamme de mise en forme à froid de la nuance ODS ferritique.

3.5.1. Maîtrise du niveau de dureté : effet de la durée de maintien en température

Le travail réalisé sur la gamme haute température (*code SRMA K12-M2*) met en avant l'intérêt de maîtriser, dès le début de la transformation à froid, le niveau de dureté du matériau.

Après le filage à 1100°C, la barre ODS ferritique subit un premier détensionnement à 1050°C pendant 1h, de sorte à relâcher une partie des contraintes internes et permettre le forage et l'usinage de l'ébauche tubulaire. Le niveau de dureté après ce léger détensionnement est de **400 H_{V1}**. Le traitement thermique de l'ébauche tubulaire, effectué à **1250°C pendant 30 minutes**, permet une réduction significative du niveau de dureté initial qui chute jusqu'à **310 H_{V1}**. L'impact de cette dureté faible en début de gamme est considérable puisque la gamme de transformation mise en œuvre (*code SRMA K12-M2*) est bien plus favorable que la gamme basse température (*code SRMA J37*) dont le niveau de dureté initial était de l'ordre de 370 H_{V1}.

Toujours dans le but d'une **maîtrise du niveau de dureté initial**, une alternative est testée. Cette option consiste à traiter l'ébauche à plus basse température tout en augmentant le temps de maintien en température. L'échantillon est prélevé dans une barre ODS ferritique filée à 1100°C. Après un premier détensionnement à 1050°C pendant 1h, le niveau de dureté est de l'ordre de **443 H_{V1}**. La barre subit alors un recuit à **1200°C pendant 5h** : le niveau de dureté est abaissé jusqu'à **300 H_{V1}**.

Pour une température plus basse mais un temps de maintien dix fois plus long, l'impact est similaire en ce qui concerne le niveau de dureté initial. Pour un **temps donné**, il existe une **température seuil** qui permet d'activer significativement les mécanismes de restauration de la microstructure.

La Figure 3-53 présente les micrographies optiques obtenues sur l'ébauche ferritique ODS recuite à 1250°C pendant 30 minutes et la barre ferritique ODS recuit à 1200°C pendant 5 heures. A l'échelle

CONFIDENTIEL

du microscope optique, ces microstructures sont difficilement observables. Cependant, les différences ne semblent pas marquées entre ces deux échantillons. Les grains sont trop fins pour être clairement détectables, mais on retrouve une orientation préférentielle dans la direction du laminage sur les deux micrographies.

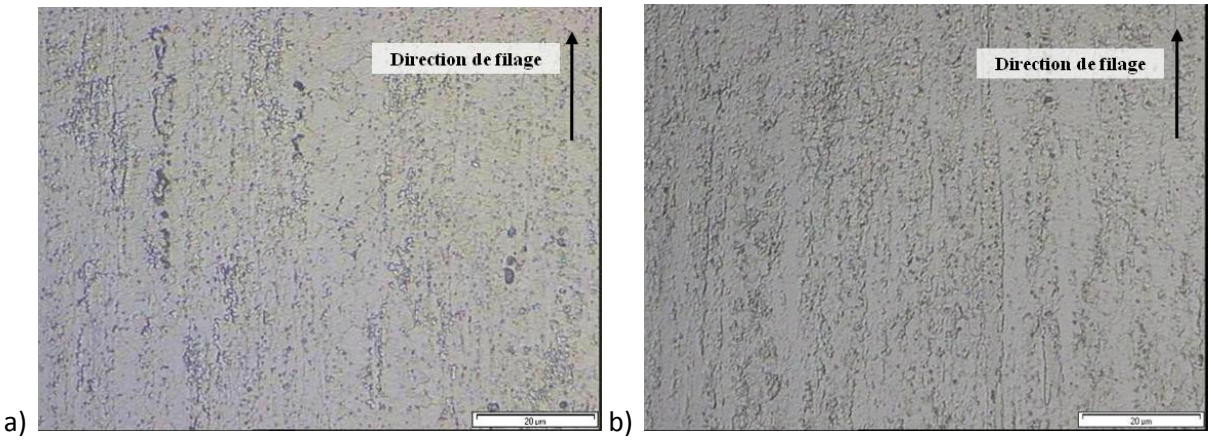


Figure 3-53 : Micrographies optiques (coupes longitudinales) a) de l'ébauche ferritique ODS recuite à 1250°C pendant 30 minutes, et b) de la barre ferritique ODS recuit à 1200°C pendant 5 heures.

Dans le même ordre d'idée, on peut envisager de baisser la température des traitements thermiques intermédiaires en augmentant les temps de maintien en température. Afin d'illustrer cette option, deux échantillons sont prélevés dans le tube ODS ferritique issu de la gamme basse température (*code SRMA J37*). Ces deux échantillons sont traités dans les mêmes conditions (température de recuit de 1300°C et vitesse de chauffage identiques), pour des temps de maintien différents : le premier échantillon est recuit pendant 30 minutes et le deuxième pendant 3 heures.

La Figure 3-54 présente une micrographie de l'état initial, c'est-à-dire le tube J37 avant recuit. La dureté initiale est de **410 H_{V1}**.

Figure 3-54 : Micrographie optique (coupe longitudinale) du tube ODS ferritique issu de la gamme basse température (code SRMA J37).

Dans les deux cas, le traitement thermique induit une évolution de la microstructure. L'échantillon recuit pendant 30 minutes présente quelques grains plus gros, mais l'alignement des joints de grains dans la direction du laminage est très prononcé (Figure 3-55.a). L'évolution microstructurale est plus marquée sur l'échantillon recuit pendant 3 heures : de nombreux grains atteignent des tailles de

CONFIDENTIEL

plusieurs dizaines de microns, et certains grains sont équiaxes, même si l'alignement dû au procédé de laminage est toujours discernable (Figure 3-55.b). La baisse de dureté est plus conséquente pour ce deuxième échantillon : **334 H_{V1}** après recuit pendant 3 heures, contre **367 H_{V1}** après 30 minutes de recuit.

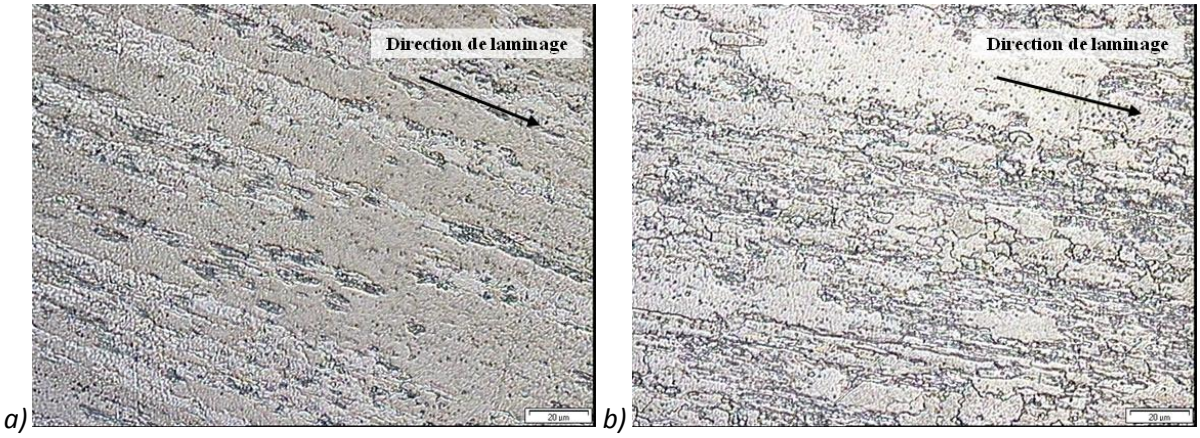


Figure 3-55 : Micrographies optiques (coupes longitudinales) du tube ODS ferritique issu de la gamme basse température (code SRMA J37) recuit à 1300°C pendant a) 30 minutes, et b) 3 heures.

La **durée de maintien en température** est un facteur majeur pour la croissance des grains. Plus on chauffe longtemps, plus la croissance des grains est conséquente : la baisse de dureté est d'autant plus grande que la durée de maintien augmente.

Ces résultats indiquent qu'il est possible de se servir d'une équivalence temps-température, de type Hollomon-Jaffe (*cf.* chapitre 5). Il est tout à fait viable d'envisager une baisse des températures de recuit tout au long de la gamme de transformation, baisse compensée par une augmentation du temps de maintien en température.

3.5.2. Etude de la recristallisation

Les équipes japonaises travaillent des nuances ODS ferritiques pour lesquelles les conditions de recristallisation semblent facilement atteignables, avec des températures de recristallisation relativement basses, autour de 1150°C [Narita 2004]. Au contraire, dans le cas de la nuance ODS ferritique développée au CEA, l'analyse fine des microstructures en EBSD a montré que les tubes ODS ferritiques élaborés au cours de ce travail de thèse n'ont pas subi de réelle recristallisation de type germination croissance. La microstructure après filage à chaud apparaît être très stable et défavorable à une recristallisation de type germination croissance, qui semble pourtant être une des clés pour obtenir une **microstructure finale isotrope**.

3.5.2.1. Influence des traitements thermiques sur la recristallisation

Ce paragraphe présente les premiers résultats d'une étude systématique des différents paramètres influant sur les conditions de recristallisation de la nuance ODS ferritique. Cette étude prospective, mise en place à l'issue de la caractérisation des premiers tubes ODS ferritiques, a pour objectif d'aider à préciser les conditions de recristallisation des nuances ODS ferritiques CEA.

Parmi les différents paramètres testés, on peut distinguer les paramètres intrinsèques au matériau : la composition chimique, l'état de précipitation (fraction de précipités, distribution de tailles), le

CONFIDENTIEL

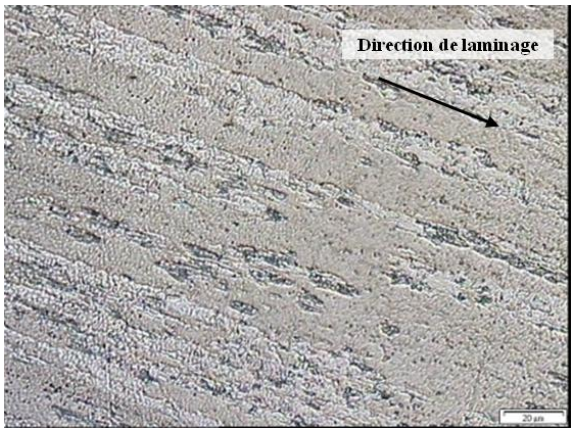
niveau d'écrouissage (densité de dislocations), la texture cristallographique, la taille et la morphologie des grains ; et les conditions de recuit (température de recuit et vitesse de chauffage).

3.5.2.1.1. Effet de la température de recuit

La recristallisation étant activée thermiquement, **la température** est un facteur très important pour induire une recristallisation du matériau. Une augmentation de la température permet la mobilité des défauts présents dans le matériau. Ces défauts vont se réorganiser : c'est la restauration à l'issue de laquelle on observe une apparition de germes provenant de la croissance ou de la coalescence de sous-grains et qui vont être le lieu du début de la recristallisation (*cf.* chapitre 1).

L'effet de la température est testé sur deux échantillons prélevés dans le tube J37. Le recuit est réalisé dans les mêmes conditions : une durée de maintien en température de 30 minutes et une vitesse de chauffage identique (de l'ordre de 15°C/min) pour les deux échantillons. Les températures de recuit sont différentes : 1300°C pour le premier échantillon, et 1450°C pour l'autre.

La micrographie de l'échantillon traité à 1300°C indique que la microstructure évolue peu pendant le recuit : le tube présente une texture morphologique prononcée avec des grains fins et allongés dans le sens du laminage (Figure 3-56.a). Au contraire, le tube recuit à 1450°C présente une évolution microstructurale significative : la taille et la morphologie des grains sont largement modifiées par rapport à l'état initial (Figure 3-54). Les grains fins et allongés dans le sens du laminage (300-400 nm de large pour 2-3 µm de long) sont remplacés après recuit par des grains sont équiaxes dont le diamètre est de plusieurs dizaines de microns (Figure 3-56.b).

a) 

b)

Figure 3-56 : Micrographies optiques (coupes longitudinales) du tube ODS ferritique issu de la gamme basse température (code SRMA J37) recuit pendant 30 minutes à a) 1300°C, et b) à 1450°C.

Les mesures de dureté viennent confirmer cette évolution microstructurale. La dureté du tube recuit à 1450°C est significativement plus basse que celle du tube recuit à 1300°C : **195H_{V1}** contre **367H_{V1}**.

Cependant, il est difficile de différencier l'effet de la structure granulaire, de celui lié à la distribution de tailles des nano-renforts, et il n'est pas possible d'affirmer qu'il s'agit ici d'une recristallisation au sens germination croissance permettant d'induire une réelle réinitialisation de la microstructure. Seules une analyse des textures cristallographiques globales ou une analyse fine de type KAM à partir d'une cartographie EBSD pourrait donner des éléments de réponse.

CONFIDENTIEL

3.5.2.1.2. Effet de la vitesse de chauffage

Lorsque **la vitesse de chauffage** augmente, le temps de restauration statique du matériau diminue avant l'étape de recristallisation. Une plus grande vitesse de chauffage engendrerait donc typiquement un déclenchement de la recristallisation à plus basse température.

Deux fours différents sont utilisés pour évaluer l'effet de la vitesse de chauffage : un four du LA2M permettant une vitesse de chauffage maximale de l'ordre de 140°C/min ; et un four du LTMEx dont la vitesse de chauffage maximale est de 15°C/min. Deux échantillons prélevés dans le tube ODS ferritique J37 sont recuits à 1300°C pendant 3h.

La micrographie de l'échantillon traité dans le four LA2M indique que la microstructure évolue peu pendant le recuit : le tube présente une texture morphologique prononcée avec des grains fins et allongés dans le sens du laminage (Figure 3-57.a). Au contraire, le tube recuit dans le four du LTMEx présente une légère évolution microstructurale : quelques grains sont équiaxes, même si on conserve la trace d'une orientation préférentielle (Figure 3-57.b).

Après recuit, les mêmes niveaux de dureté sont mesurés sur les deux échantillons : **335 H_{V1}** pour l'échantillon recuit dans le four du LA2M et **334 H_{V1}** pour l'échantillon recuit dans le four du LTMEx.

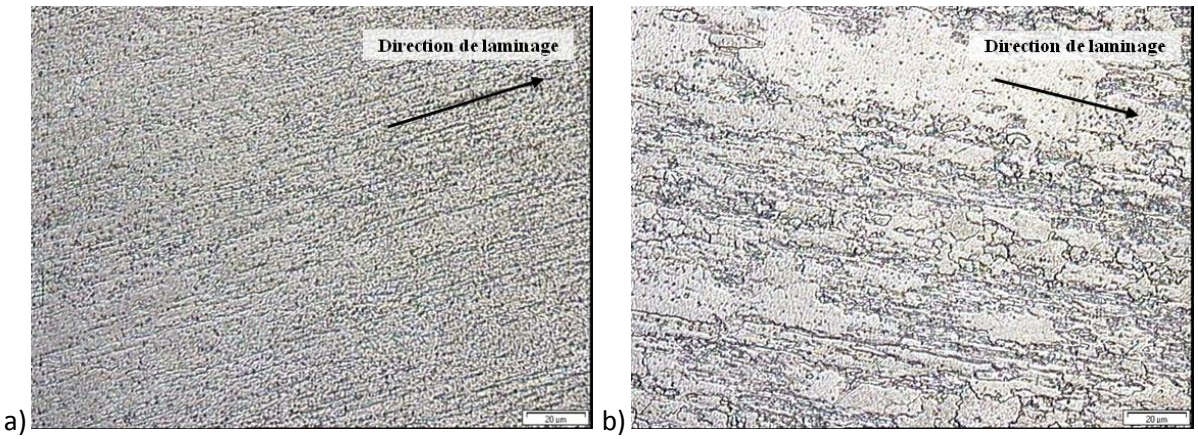


Figure 3-57 : Micrographies optiques (coupes longitudinales) du tube J37 recuit pendant 3h à 1300°C a) dans le four LA2M, et b) dans le four LTMEx.

Pour la nuance ODS ferritique CEA, la vitesse de chauffage ne semble pas avoir d'effet significatif sur la propension à la recristallisation de la nuance ODS ferritique CEA. Cependant, il serait intéressant de compléter cette expérience par l'analyse d'un échantillon recuit dans un four à induction, par exemple, qui permettait d'obtenir une vitesse de chauffe significativement plus élevée.

3.5.2.2. Influence du procédé de mise en forme sur la recristallisation

L'écrouissage crée des dislocations et augmente l'énergie stockée au sein du matériau. Cependant, la **texture cristallographique** des grains, qui est fortement liée au trajet de chargement, est aussi un facteur déterminant, puisqu'elle conditionne la morphologie des sous-grains créés pendant l'étape de restauration (en début du recuit) [Etter 2007]. Les différentes études portant sur l'impact du procédé de mise en forme sur les conditions de recristallisation des matériaux ODS peuvent sembler contradictoires. L'équipe japonaise de Narita, qui a étudié la mise en forme par laminage de type VMR d'une nuance ODS ferritique, semble indiquer qu'une forte texture cristallographique de type fibre-α serait nécessaire au déclenchement de la recristallisation [Narita 2004]. L'étude de Réglé

CONFIDENTIEL

modère ces observations et indique que la température de recristallisation dépend plus fortement du procédé de mise en forme à froid que du taux de réduction de section. Pour un même taux de réduction de section, un matériau déformé par étirage recristallise à une température beaucoup plus basse qu'un matériau déformé par martelage [Réglé 1994]. Ces différentes études se retrouvent autour de la conclusion que, en plus d'une quantité d'énergie stockée suffisante, la présence d'un **gradient d'orientations cristallographiques** au sein des sous-structures de déformation favorise la croissance d'un sous-grain et donc la formation d'un germe de recristallisation. Idéalement, ces gradients d'orientation doivent être associés à des gradients d'énergie stockée.

Afin d'évaluer l'impact du laminage de type HPTR sur la nuance ODS ferritique CEA, un premier échantillon est prélevé dans l'ébauche tubulaire filée à chaud, et un deuxième dans le tube ferritique laminé issu de la gamme basse température (*code SRMA J37*). Le tube J37 est caractérisé par un taux de réduction cumulé de l'ordre de 60% depuis le dernier détensionnement. Ces deux échantillons subissent le même traitement thermique à 1300°C pendant 3 heures.

Après recuit, le tube J37 ne semble pas présenter d'évolution microstructurale significative : la microstructure est caractérisée par des grains fins et allongés dans le sens du laminage, similaires aux grains avant recuit (Figure 3-58.a). La baisse de dureté induite par le traitement thermique est de l'ordre de 75 H_{V1} : **410 H_{V1}** contre **335 H_{V1}** après recuit. En revanche, l'ébauche tubulaire est moins texturée et semble avoir recristallisé au moins partiellement : même si l'on retrouve une direction d'orientation préférentielle, les grains sont plus gros et quelques uns sont équiaxes (Figure 3-58.b). La différence de dureté entre ces deux échantillons est conséquente : **273 H_{V1}** pour l'ébauche tubulaire contre **335 H_{V1}** pour le tube.

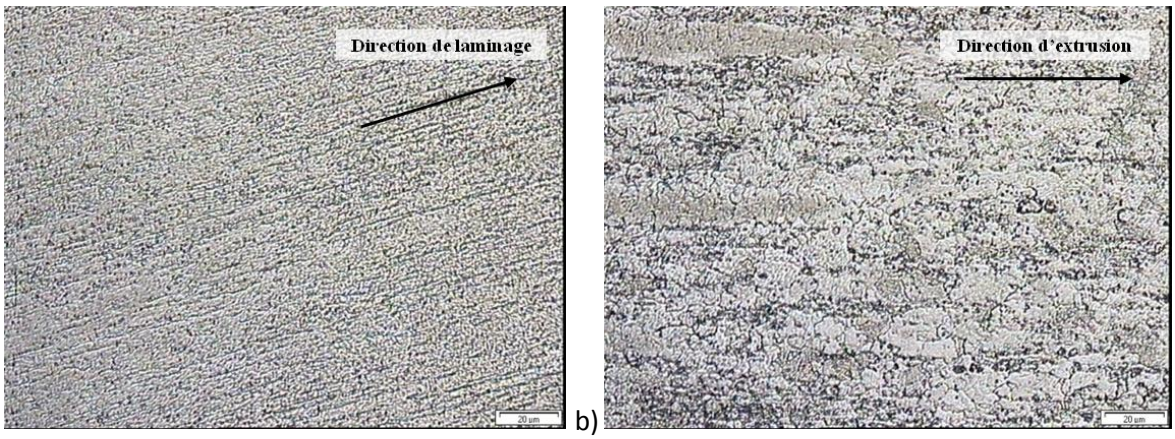


Figure 3-58 : Micrographies optiques (coupes longitudinales) d'échantillons recuits dans le four LA2M à 1300°C/3h a) tube J37 et b) ébauche tubulaire.

Pour des conditions de recuit identiques, il semble donc plus simple de recristalliser le tube le moins écroui. Ce résultat met en évidence le rôle primordial de la texture du matériau, voire de sa morphologie granulaire, et aussi de l'homogénéité des énergies stockées dans le processus de recristallisation.

Cependant, là encore, il n'est pas possible d'affirmer qu'il s'agit d'une recristallisation au sens germination croissance, et seule une analyse de la texture cristallographique ou une analyse des microstructures (type KAM à partir d'une cartographie EBSD) pourrait donner des éléments de réponse.

CONFIDENTIEL

Comme l'indiquent ces résultats, l'augmentation du taux écrouissage joue un rôle défavorable dans notre cas, puisque l'ébauche tubulaire, moins écrouie, semble recristalliser à plus basse température que le tube laminé J37. L'influence de ce paramètre est spécifique à notre gamme d'élaboration caractérisée par l'utilisation du procédé de laminage de type HPTR. Comme rappelé précédemment, les japonais semblent observer une tendance à l'inverse sur leur nuance ODS ferritique mise en forme par laminage de type VMR [Narita 2004].

L'évolution de la température de recristallisation en fonction du taux d'écrouissage est donc **dépendante du type de mise en forme utilisé**. Si le procédé d'écrouissage induit une texture très prononcée, cela signifie que le nombre de grains à orientation cristallographique similaire est très important. Or, le joint qui sépare deux grains d'orientations proches est très peu mobile : sa migration demandera d'autant plus de force motrice que les orientations des deux grains voisins sont proches, ce qui induira une augmentation de la température de recristallisation. Une difficulté supplémentaire concerne la force motrice elle-même, liée à la différence d'énergie stockée de part et d'autre du joint. Si le procédé tend à homogénéiser les énergies stockées parmi les différents grains, les forces motrices diminuent.

Le résultat présenté plus haut pourrait ouvrir la voie à des solutions alternatives pouvant faciliter la maîtrise d'un recuit de recristallisation de la nuance ODS ferritique CEA au cours de la gamme de transformation.

En effet, l'analyse fine réalisée en EBSD nous a appris qu'à l'issue du filage, la microstructure est bien restaurée, et qu'elle n'a pas tendance à évoluer vers une recristallisation de type germination puis croissance de nouveaux grains. De plus, les recuits réalisés sur tube et ébauche nous ont montré qu'il était encore plus compliqué de déclencher une évolution de la microstructure pour le tube laminé que pour l'ébauche filée.

En conséquence, il semble intéressant d'arriver à modifier les textures pour favoriser le déclenchement d'une recristallisation de type germination croissance. Par exemple, une alternance de procédés de mise en forme avec l'introduction de **passes d'étirage** au cours de la gamme de transformation par laminage HPTR pourrait perturber suffisamment la texture de déformation pour permettre de provoquer une recristallisation. La modélisation numérique des textures générées pourrait permettre, dans un deuxième temps, de déterminer un critère qui traduirait le taux d'écrouissage par étirage nécessaire pour perturber suffisamment la texture de déformation. Des essais de gammes mixtes laminage HPTR/étirage sont en cours de réalisation.

CONFIDENTIEL

3.6. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de présenter la démarche suivie pour la détermination d'une gamme de transformation à froid des nuances ferritiques ODS. Deux gammes de mise en forme ont été proposées : une gamme basse température, qui s'est avérée trop critique (fissuration en dernière passe) ; et une gamme haute température, plus conservative, mais dont les propriétés mécaniques ne sont pas pleinement satisfaisantes. Les microstructures s'avèrent encore trop fibrées.

Cependant, ces premiers résultats sont encourageants. Le travail réalisé a permis de définir des traitements thermiques améliorant considérablement la déformabilité à froid du matériau : l'introduction d'un recuit initial à haute température a donné lieu à la mise en œuvre d'une gamme plus conservative. L'analyse fine d'échantillons prélevés à différentes étapes de la gamme nous a appris que l'évolution microstructurale induite par les recuits haute température était vraisemblablement une simple croissance de type SIBM et non une recristallisation de type germination puis croissance de nouveaux grains.

Ces résultats ont permis d'identifier les points critiques à maîtriser pour envisager une optimisation de la gamme de fabrication. L'anisotropie microstructurale induite par les procédés de filage et laminage est toujours présente dans le tube final. Cela se traduit par une anisotropie microstructurale et mécanique, pénalisante vis-à-vis du fluage thermique. Une des options envisagée consiste en une réinitialisation de la microstructure par un traitement de recristallisation de type germination croissance. Or, l'étude des conditions de recristallisation de la nuance ODS ferritique nous indique que les textures de déformation par filage et laminage HPTR sont défavorables au déclenchement d'une recristallisation. C'est en évoluant vers des solutions alternatives permettant de modifier les textures de déformation qu'il faut s'orienter pour maîtriser la recristallisation, éviter tout grossissement anormal des grains et conserver des propriétés mécaniques intéressantes. L'option proposée à l'issue de ce travail est une alternance de procédés de mise en forme avec l'introduction de passes d'étirage au cours de la gamme de transformation par laminage HPTR.

Il convient aussi de signaler les différences notables entre le comportement de la nuance ferritique CEA et la nuance ferritique japonaise développée par JAEA. D'après Narita [Narita 2004], le taux de renforts en Y_2O_3 est un paramètre crucial et il conseille une teneur en oxydes d'yttrium inférieure à 0,25 % pour permettre une recristallisation contrôlée. Il serait particulièrement intéressant de réaliser une étude systématique sur l'influence de la teneur en renforts sur la recristallisation, à paramètres de mise en forme constants.

CONFIDENTIEL

Synthèse du chapitre sur les nuances ODS ferritiques

- Proposition de deux gammes de mise en forme à froid :
  - La première gamme, issue d'un recuit initial à 1150°C pendant 1 heure, est trop critique : le tube J37 fissure en dernière passe et présente des résistances mécaniques très élevées à basse température, mais trop justes à haute température vis-à-vis du cahier des charges
  - La deuxième gamme, issue d'un recuit initial à plus haute température (1250°C pendant 30 minutes), permet une mise en forme à froid conservative : les niveaux de dureté du tube K12-M2 sont bien plus faibles, tout au long de la gamme. Pour toute la gamme de température, le tube K12-M2 est caractérisé par des résistances en traction relativement basses par rapport aux nuances ODS ferritiques de la littérature
  - Pour les deux tubes, les ductilités sont limitées
  - Les microstructures finales anisotropes et hétérogènes (morphologie fibrée)
  - L'analyse fine en EBSD de l'évolution des microstructures permet de mettre en évidence un mécanisme de croissance des grains de type *Strain Induced Boundary Migration*

⇒ **La mise en forme à froid est acquise, mais les propriétés mécaniques et la microstructure finale des tubes doivent être améliorées**

- Proposition de plusieurs voies d'amélioration :
  - La détermination d'une équivalence temps-température permet d'envisager, en cas de production de nouveaux tubes ODS ferritiques, un choix de traitement thermique facilité pour maîtriser les niveaux de dureté et augmenter la déformabilité à froid
  - L'évolution vers une gamme de transformation contenant une recristallisation primaire, de type germination croissance, est envisagée : la solution originale proposée consiste en une alternance de procédés de mise en forme permettant de déclencher la recristallisation primaire du tube ODS ferritique
  - La maîtrise de la recristallisation peut aussi passer par une modification de la composition chimique avec une diminution de la teneur en Y_2O_3 pour faciliter la recristallisation

CONFIDENTIEL

REFERENCES

[Alamo 2001] A. Alamo, P. Parmentier, *R&D collaboration program on ODS ferritic-martensitic steels. Phase I: Manufacturing of cladding tubes. Final Report*, Note Technique, NT SRMA 2001-2450.

[Alamo 2004] A. Alamo, V. Lambard, X. Averty, M.-H. Mathon, *Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications*, Journal of Nuclear Materials 329–333 (2004) 333–337.

[Cayron 2004] C. Cayron, E. Rath, I. Chu, S. Launois, *Microstructural evolution of Y_2O_3 and $MgAl_2O_4$ ODS EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing*, J. Nucl. Mater. 335 (2004) 83-102.

[Cayron 2009] C. Cayron, D. Venet, A. Montani, *Caractérisations microstructurales d'ébauches tubulaires Fe-9/14Cr-W-Ti-ODS (dans le cadre du projet TEMAS)*, Rapport Technique, DTH/DL/2009/147.

[Cayron 2012] C. Cayron, Fiche de caractérisation, *Taille de grain et texture des poudres d'acier ODS broyées*, Document Technique DEHT/LCPEM/FC-12-043, 2012.

[Etter 2007] A.L Etter, *Contribution à la compréhension des mécanismes de recristallisation statique et dynamique dans les matériaux métalliques,* HDR 2007 17-19.

[Garnier 2011] S. Garnier, *Caractéristiques mécaniques ODS : Application aux gaines combustibles des réacteurs SFR*, Document Areva.

[Gourdet 2003] S. Gourdet, F. Montheillet, Acta Materialia, Vol. 51, pp 2685-2699, 2003.

[Inoue 2008] M. Inoue, T. Kaito, S. Ohtsuka, *Research and development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for sodium cooled fast breeder reactor fuels*, V. Ghetta et al. (eds.), Materials Issues for Generation IV Systems, 2008.

[Kaito 2006] Kaito et al., United States Patent, *Method for Producing Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steel Tube*, Patent No. US 7,141,209 B2, Date of Patent Nov. 28, 2006.

[Kimura 2012] Communication personnelle.

[Narita 2004] T. Narita, S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka, T. Kobayashi, *Development of Two-Step Softening Heat Treatment for Manufacturing 12Cr–ODS Ferritic Steel Tubes*, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 41, No. 10, p. 1008–1012 (October 2004).

[Olier 2010] P. Olier, D. Bossu, D. Nunes, L. Toualbi, E. Rouesne, Y. de Carlan, *Mise en forme à froid par laminage HPTR d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes(ODS) : Suite de la fabrication de tubes de gainage combustible pour SFR,* Jalon TEMAS L2010-C-04, Note Technique DMN/SRMA/LTMEx-10-3160/B.

[Olier 2011] P. Olier, D. Bossu, D. Nunes, L. Toualbi, E. Rouesne, Y. de Carlan, *Rapport d'avancement de la fabrication de tubes en acier ODS et tubes témoins non renforcés pour gainage combustible SFR*, Jalon MACNA L2011-06, Note Technique, DMN/SRMA/LTMEx/NT/2011-3260/A.

[Parmentier 2001] P. Parmentier, *Etude de la mise en forme de différentes nuances d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes (ODS)*, Note Technique, DEN/SAC/DRT/DECS/SE2M/LETRAM 01-DT-015.

CONFIDENTIEL

[Praud 2012] M. Praud, *Plasticité d'aciers renforcés par nano-précipitation*, Thèse de doctorat, Université Toulouse 3, 2012.

[Ratti 2009] M. Ratti, *Développement de nouvelles nuances d'aciers ferritiques / martensitiques pour le gainage d'éléments combustibles des Réacteurs à Neutrons Rapides au sodium*, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.

[Réglé 1994] H. Réglé, *Alliages ferritiques 14/20% de chrome renforcés par dispersion d'oxydes : effet des procédés de mise en forme sur les textures de déformation, la recristallisation et les propriétés de traction,* Thèse de doctorat, Université Paris Sud Orsay, 1994.

[Sandim 2010] H.R.Z Sandim, *annealing behavior of ferritic-martensitic 9%Cr-ODS-Eurofer steel,* Materials Science and Engineering A 527, 2010 (3602-3608).

[Toualbi 2011] L. Toualbi, M. Ratti, G. André, F. Onimus, Y. de Carlan, *Use of neutron and X-ray diffraction to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials*, Journal of Nuclear Materials 417 (2011) 225–228.

[Toualbi 2012] L. Toualbi, C. Cayron, P. Olier, J. Malaplate, M. Praud, M.-H. Mathon, D. Bossu, E. Rouesne, A. Montani, R. Logé, Y. de Carlan, *Assessment of a new fabrication route for Fe–9Cr–1W ODS cladding tubes*, Proceedings of DIANA I workshop ''Dispersion Strengthened steels for advanced nuclear applications'', Aussois (France) April 4–8, 2011, J. Nucl. Mater., 2012.

[Van Houtte 1997] Van Houtte, *γ-Fibre recrystallization texture in IF-steel: an investigation on the recrystallization mechanism,* avril 1997.

[Vanegas 2011] E. Vanegas-Marquez, *Numerical modeling of ODS steel tubes pilgering*, Thèse de doctorat, déc. 2011.

[Vanegas 2012] E. Vanegas-Marquez, K. Mocellin, L. Toualbi, Y. de Carlan, R.E. Logé, *A simple approach for the modeling of an ODS steel mechanical behavior in pilgering conditions*, Journal of Nuclear Materials 420 (2012) 479–490.

CONFIDENTIEL

Chapitre 4

Nuance martensitique

L'objectif de ce chapitre est de présenter le travail réalisé sur l'optimisation de la mise en forme à froid d'une nouvelle nuance ODS martensitique conçue au CEA. Les deux premiers paragraphes décrivent la réflexion menée autour du choix de la composition chimique, et la caractérisation de l'ébauche, état initial à partir duquel le tube est mis en forme. Les paragraphes suivants détaillent la démarche de recherche d'une gamme optimisée en explicitant les différents axes d'études et les résultats expérimentaux obtenus. La gamme de mise en forme est présentée puis discutée au regard des données disponibles dans la littérature. Enfin, différentes voies d'amélioration sont proposées : leur mise en œuvre et l'analyse des résultats se situent à différents états d'avancement.

4.1. Nouvelles nuances ODS Fe-9Cr

En ce qui concerne la mise en forme à froid, l'intérêt majeur des nuances martensitiques réside dans la présence de la transformation de phase qui permet de passer d'un domaine ferritique α à un domaine austénitique γ (Figure 4-1). Ce changement de phase a pour conséquence de réinitialiser la microstructure. Au chauffage, des germes de la phase austénitique apparaissent aux joints triples des grains ferritiques et croissent jusqu'à transformation complète de toute la microstructure. Ainsi, tous les défauts cristallins (dislocations) induits par la déformation plastique subie à l'état ferritique sont effacés au moment de la création des nouveaux grains austénitiques exempts de défauts : la microstructure est restaurée.

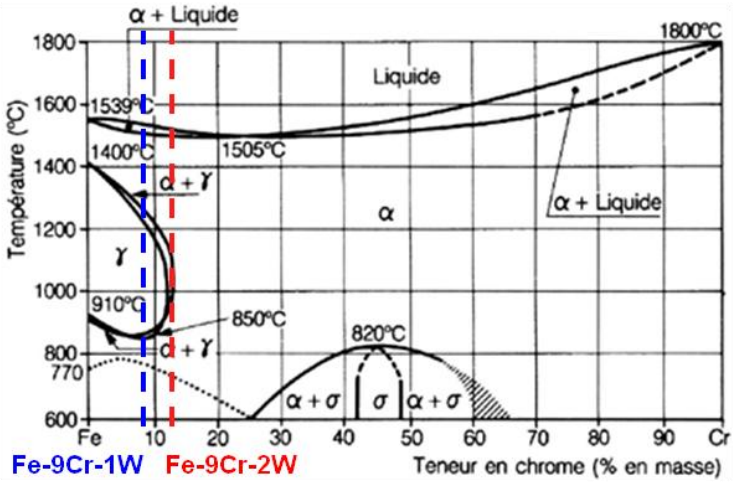


Figure 4-1 : Diagramme Fe-Cr.

Dans le cas de la mise en forme à froid de tubes en acier ODS, il est donc pertinent de jouer avec cette transformation de phase pour s'affranchir des défauts d'écrouissage et restaurer la microstructure travaillée à froid par un traitement thermique réalisé dans le domaine austénitique.

Au début du travail sur la mise en forme à froid des nuances ODS Fe-9Cr, deux nouvelles nuances conçues et approvisionnées par le programme CEA étaient disponibles : une nuance Fe-9Cr-2W similaire à celle étudiée par les équipes japonaises depuis le début des années 2000 ; et une nuance plus simple Fe-9Cr-1W. Ces nuances ODS sont élaborées à partir de poudres atomisées par Aubert&Duval, co-broyées sous hydrogène dans un attriteur avec une poudre de renforts sous forme d'oxydes d'yttrium (étape réalisée par la société Plansee). Les spécifications demandées à l'atomisation des poudres sont présentées dans les Tableau 4-1, Tableau 4-2 et Tableau 4-3.

Elément	Min	Visé	Max
Cr	8,7	9	9,3
W	**1,8**	**2**	**2,2**
Ti	0,2	0,3	0,4
C	0,11	0,12	0,13
N	0	0	0,00002
Mn	0,2	0,3	0,4
Si	0,2	0,3	0,4
Ni	0,1	0,15	0,2

Tableau 4-1 : Spécification chimique (éléments majeurs) de la nuance ODS CEA Fe-9Cr-2W.

CONFIDENTIEL

Elément	Min	Visé	Max
Cr	8,7	9	9,3
W	**0,8**	**1**	**1,2**
Ti	0,2	0,3	0,4
C	0,11	0,12	0,13
N	0	0	0,00002
Mn	0,2	0,3	0,4
Si	0,2	0,3	0,4
Ni	0,1	0,15	0,2

Tableau 4-2 : Spécification chimique (éléments majeurs) de la nuance ODS CEA Fe-9Cr-1W.

P	S	Mo	V	Nb	Ta	Al	Co	Cu	Sn	Ag	As	Sb	O	Zr
<0,008	<0,001	<0,01	<0,02	<0,002	<0,005	<0,01	<0,005	<0,03	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,005	<0,005

Tableau 4-3 : Teneurs limites en impuretés pour les deux nuances ODS CEA Fe-9Cr.

Dès les premiers résultats de dilatométrie, la nuance à forte teneur en tungstène (Fe-9Cr-2W) s'est révélée pratiquement 100% ferritique (Figure 4-1). Elle a donc été mise de côté et l'étude n'a pas été poursuivie sur cette nuance. Au contraire, la nuance plus simple (Fe-9Cr-1W) s'est avérée satisfaisante : la majorité de l'étude de la mise en forme à froid s'est donc conduite sur ce matériau.

Après l'étape de mécanosynthèse pendant laquelle les renforts d'Y_2O_3 sont dissouts dans la matrice métallique, la poudre est introduite dans une gaine en acier doux et compactée à froid. La poudre gainée est ensuite consolidée à chaud par filage. Les renforts dissouts précipitent sous forme de phases nanométriques de type (Y, Ti, O), dispersées de manière homogène dans toute la matière. D'autres phases plus massives précipitent pendant le filage à chaud (particules d'Y_2O_3, de TiO, etc….).

Des analyses chimiques ont été réalisées à différentes étapes de la gamme de fabrication du tube. Le Tableau 4-4 présente les résultats des analyses sur les poudres atomisées et co-broyées (fournies respectivement par les sociétés Aubert&Duval et Plansee) et sur le tube fini.

(% poids)	Cr	W	Ti	Y	Ni	Mn	Si	C	O	N
Poudre atomisée	9,01	0,96	0,053	non dosé	0,472	0,295	0,295	0,092	0,0159	0,0049
Poudre co-broyée	8,89	1,01	0,19	non dosé	0,52	0,31	non dosé	0,0829	0,1450	0,0109
Tube fini	9,32	1,13	0,21	0,21	non dosé	non dosé	non dosé	0,114	0,120	0,086

Tableau 4-4 : Analyses chimiques des poudres atomisées, co-broyées, et du tube fini ODS martensitique.

Ces résultats sont globalement en bon accord avec la composition nominale visée pour les principaux éléments d'alliage (Cr, W, C), excepté pour le titane dont la teneur est beaucoup trop faible après atomisation. Cet écart est rattrapé au moment du co-broyage : en plus des oxydes d'yttrium, de l'hydrure de titane est ajouté. La teneur après le broyage correspond bien à la composition nominale visée en titane. On peut signaler une teneur en azote sensiblement plus élevée dans le tube fini, qui pourrait être le signe d'une contamination au cours de l'élaboration, ou d'un mauvais dosage. Pour ce qui est de la teneur en oxygène, l'augmentation correspond en partie à une contamination, mais aussi à l'ajout des oxydes d'yttrium pendant l'étape de co-broyage [Olier 2011].

CONFIDENTIEL

Nous avons déterminé le diagramme TRC[3] de la nuance ODS Fe-9Cr-1W à partir d'essais de dilatométrie réalisés sur des barreaux prélevés dans la barre après filage. L'utilisation de ce diagramme va permettre de définir les températures de recuit et les vitesses de refroidissement à appliquer pour obtenir l'état métallurgique recherché.

Les température de début et de fin d'austénitisation, respectivement A_{c1} ~ 850°C et A_{c3} ~ 900°C, sont déterminées à partir du thermogramme de la Figure 4-2, et permettent de choisir des conditions d'austénitisation pour tracer le diagramme : un maintien à 1050°C pendant 20 minutes.

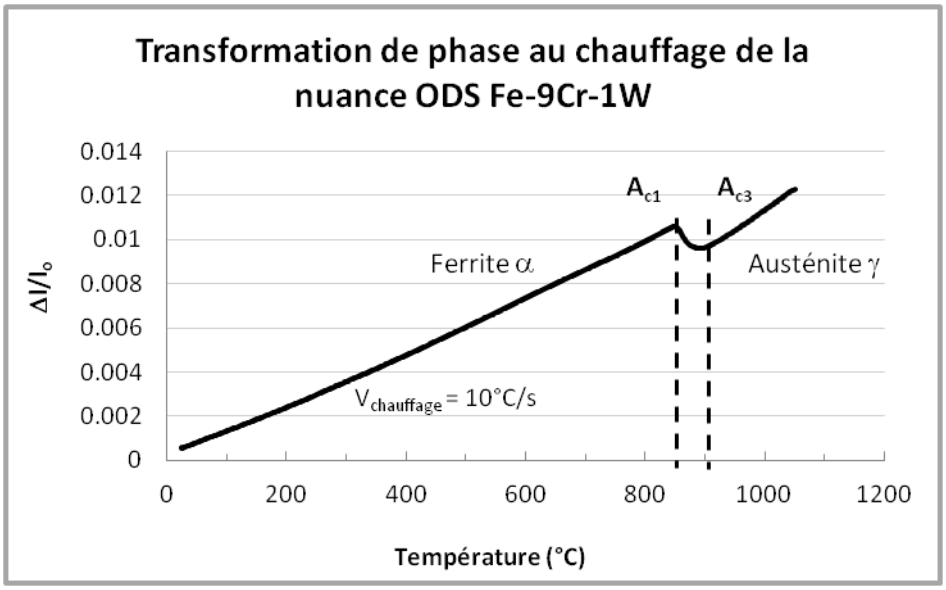


Figure 4-2 : Courbe de dilatométrie au chauffage de la nuance ODS Fe-9Cr-1W (vitesse de chauffage : 1°C/s).

Le diagramme TRC est tracé à partir des courbes de dilatométrie obtenues pour différentes vitesses de refroidissement qui conditionnent la microstructure finale. Ainsi, en refroidissant rapidement depuis le domaine austénitique, on obtient une structure entièrement martensitique (la vitesse critique est évaluée autour de 1°C/s), et au contraire, un refroidissement lent (0,1°C/s par exemple) donne une structure 100% ferritique. Les vitesses critiques nécessaires pour obtenir une structure entièrement martensitique sont très élevées : seuls les produits minces pourront atteindre de telles vitesses et contenir de la martensite (Figure 4-3).

[3] Diagramme TRC : diagramme de Transformations en Refroidissement Continu

CONFIDENTIEL

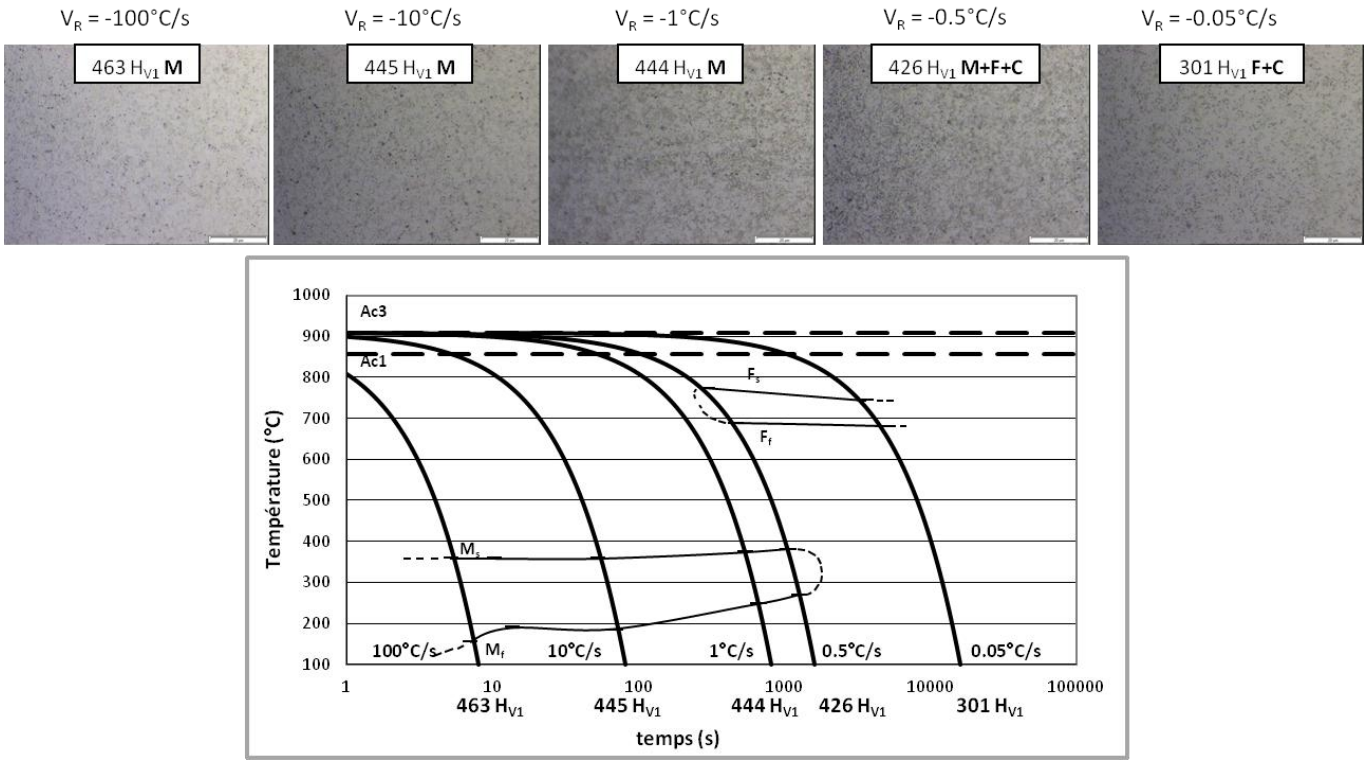


Figure 4-3 : Diagramme TRC caractéristique de la nuance ODS martensitique Fe-9Cr-1W.

Les informations données par le diagramme TRC sont complétées par une expérience de diffraction de rayons X réalisée sur la ligne DIFFABS du synchrotron Soleil, qui permet l'étude des transformations de phase, et notamment la mise en évidence d'une nature entièrement austénitique à haute température de la nuance ODS Fe-9Cr-1W. Sans être dédiée à cette évaluation, cette expérience, conduite par J.-L. Béchade, C. Cayron et Y. de Carlan a permis de visualiser les raies de diffraction de chaque phase en fonction de la température. Un échantillon d'acier ODS Fe-9Cr-1W est chauffé jusqu'à atteindre le domaine austénitique : la température d'austénitisation est fixée à 1050°C, tout comme pour la détermination du diagramme TRC. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante en suivant deux rampes de refroidissement : une vitesse de refroidissement de 2°C/s, supérieure à la vitesse critique (de l'ordre de 1°C/s d'après le diagramme TRC) et qui permet donc la formation de martensite ; et une vitesse de refroidissement lente, de 0,05°C/s, qui induit une structure entièrement ferritique à température ambiante. L'évolution des raies de diffraction correspondant à l'austénite, à la ferrite et à la martensite permet de visualiser l'évolution de la microstructure en fonction de la température et de la vitesse de refroidissement (Figure 4-4).

La première observation déduite de cette expérience est la présence d'une structure 100% austénitique à 1050°C pour cette composition chimique, puisque seules les deux raies caractéristiques de l'austénite sont visibles sur les deux diffractogrammes à t=0 s.

La deuxième observation concerne l'échantillon ayant subi une vitesse de refroidissement rapide (Figure 4-4.b). La rampe a été déterminée pour obtenir une structure entièrement martensitique en se basant sur la vitesse de refroidissement critique déterminée par le diagramme TRC. Pourtant, malgré la vitesse de refroidissement de l'ordre de 2°C/s, la raie de diffraction caractéristique de la ferrite apparaît brièvement au début de la rampe de refroidissement, vers 700°C (t=20s). Lorsque le refroidissement se poursuit, elle est rapidement remplacée par la raie de diffraction de la martensite,

CONFIDENTIEL

caractérisée par une largeur plus importante qui correspond à la présence des lattes de martensite : la distorsion du réseau cristallin et la présence de domaines de diffraction plus petits que les grains de ferrite induisent un épaississement de la raie de diffraction. Cette observation indique que la formation d'une petite fraction de ferrite n'a pas été détectée en dilatométrie. La vitesse critique de formation d'une structure entièrement martensitique est donc plus élevée : il va être d'autant plus difficile d'obtenir 100% de martensite sur un tube en acier ODS Fe-9Cr-1W.

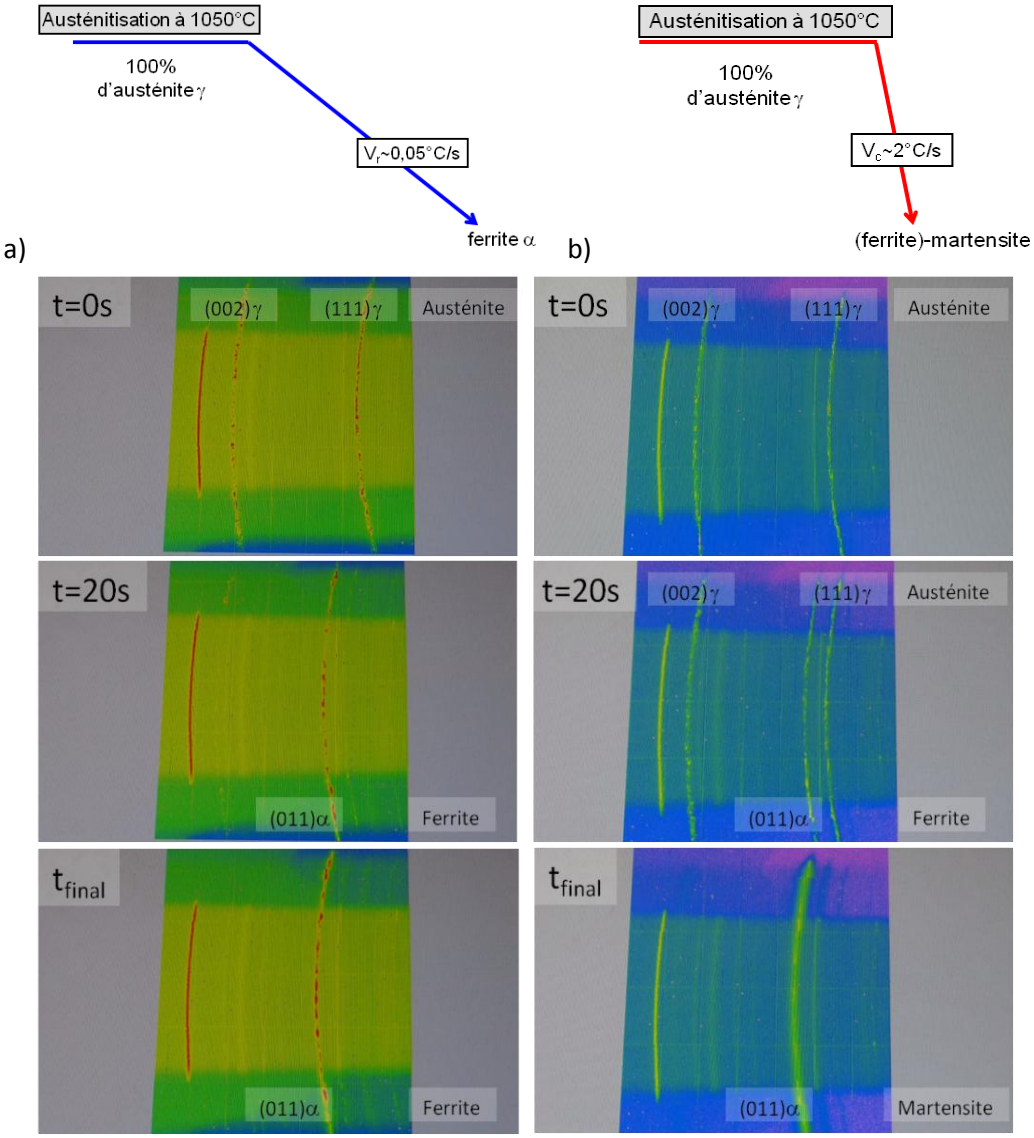


Figure 4-4 : Diffraction de rayons X au rayonnement synchrotron : austénitisation à 1050°C puis refroidissement a) lent (0,05°C/s) et b) rapide (2°C/s) de la nuance ODS Fe-9Cr-1W[4].

La nuance ODS Fe-9Cr-1W présente à la fois une transformation de phase, mise en évidence en dilatométrie et illustrée par le thermogramme de la Figure 4-2, et une austénitisation totale à haute température, qui permettent d'assurer une restauration complète de la microstructure (Figure 4-4).

[4] Remarque : la raie de diffraction visible aux petits angles est un artefact de mesure.

CONFIDENTIEL

4.2. Présentation générale de l'état initial

La nuance ODS martensitique retenue est une nuance plus simple, moins chargée, dont la teneur en tungstène et en nano-renforts est plus faible que celle des nuances ODS martensitiques décrites dans la littérature. La composition chimique nominale est Fe-9Cr-1W-0,2Ti-0,3Y_2O_3.

Après l'étape de mécano-synthèse, la poudre est consolidée à chaud par filage. La barre ronde obtenue à l'issue de cette étape d'extrusion constitue un produit semi-fini qui peut être considéré comme l'état initial avant mise en forme à froid. Les caractérisations microstructurales et mécaniques réalisées sur la barre peuvent être considérées comme des références à comparer aux résultats obtenus sur le tube fini pour décrire l'évolution microstructurale induite par le laminage à froid.

Pour la transformation sous forme de tube de cette nuance, le choix d'un filage sur noyau d'acier doux a été retenu. Après extrusion (pré-chauffage pendant 1h puis filage à 1100°C, filière de 23 mm de diamètre et rapport de filage de 10/1), la barre est détensionnée (recuit à 1050°C pendant 30min suivi d'un refroidissement lent), puis forée et décapée chimiquement pour retirer l'acier doux interne et externe. L'ébauche tubulaire obtenue est redressée et ses dimensions sont affinées par un dernier usinage de finition [Olier 2011].

Avant de commencer le laminage à froid, qui constitue une étape délicate de l'élaboration des tubes ODS, il faut connaître l'état initial de l'ébauche tubulaire. Pour cela, on peut s'appuyer sur les nombreuses caractérisations microstructurales et mécaniques disponibles sur barres ODS, sachant que l'état métallurgique est similaire à celui de l'ébauche tubulaire.

Les clichés MET obtenus sur une **barre ODS Fe-9Cr-1W** (*code SRMA J04*) indiquent qu'elle est caractérisée par une microstructure équiaxe, avec une morphologie des grains similaire dans les sections longitudinale et transversale, et des tailles de grains de l'ordre de 400-500 nm dans les deux directions d'observation (Figure 4-5). La densité de dislocations moyenne est importante, de l'ordre de 5.10^{14} m^{-2}. Les observations en MET révèlent la présence d'au moins deux types de précipités : des précipités nanométriques dont la taille est estimée à environ 4 nm, enrichis en Y et Ti qui sont probablement des oxydes mixtes type $Y_2Ti_2O_7$ (Figure 4-6), et des précipités plus gros (de quelques dizaines de nanomètres à une centaine de nanomètres) qui semblent être des carbures de type $M_{23}C_6$ classiquement observés dans les nuances martensitiques conventionnelles (P91) et des oxydes d'yttrium et de titane (Y_2O_3, TiO_3, TiO_2). L'ensemble des précipités est réparti de façon homogène dans toute la microstructure, même si on peut observer l'alignement de quelques uns des plus gros précipités aux joints de grains. La densité de précipités mesurée par MET est de l'ordre de 2.10^{22} m^{-3} [Praud 2012].

CONFIDENTIEL

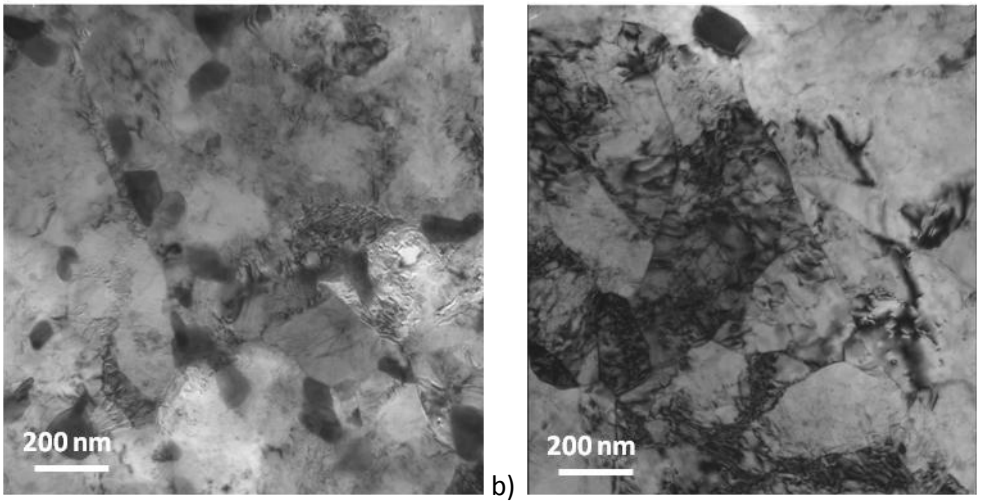


Figure 4-5 : Clichés MET de la barre ODS martensitique Fe-9Cr-1W (code SRMA J04) : a) coupe transversale, et b) coupe longitudinale [Praud 2012].

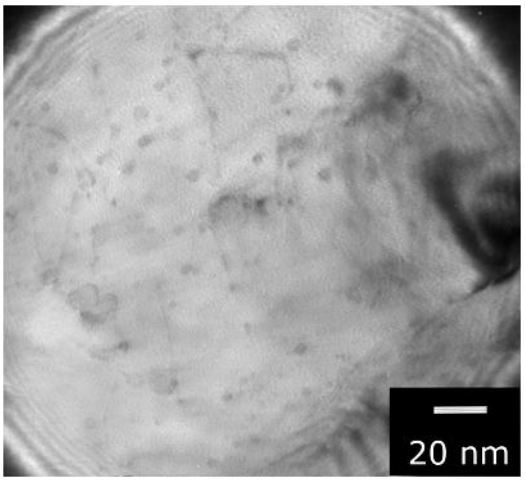


Figure 4-6 : Cliché MET (coupe longitudinale) de la barre ODS martensitique Fe-9Cr-1W (code SRMA J04) : nano-précipités [Praud 2012].

Les précipités les plus fins ont été analysés en Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA). Les résultats sont en bon accord avec les observations au MET. Le diamètre moyen trouvé en DNPA est de l'ordre de 3,6 nm avec une densité de 4.10^{23} m^{-3}, supérieure à celle trouvé au MET, ce qui tendrait à indiquer que les densités évaluées à partir des clichés MET sont légèrement sous-estimées. Une deuxième population nanométrique est détectée, caractérisée par un diamètre moyen de précipité de l'ordre de 10 nm. Leur densité est bien plus faible avec près de $7,5.10^{21}$ particules par m^3 [Toualbi 2012].

Quelques caractérisations microstructurales ont aussi été réalisées sur **ébauche tubulaire Fe-9Cr-1W** avant déformation à froid [Cayron 2009]. La mesure de la texture globale réalisée en diffraction de rayons X indique que l'ébauche ne présente pas de texture cristallographique particulière. De même, les mesures de texture locale obtenues à partir des mesures en EBSD n'indiquent pas de texture cristallographique prononcée (Figure 4-7).

CONFIDENTIEL

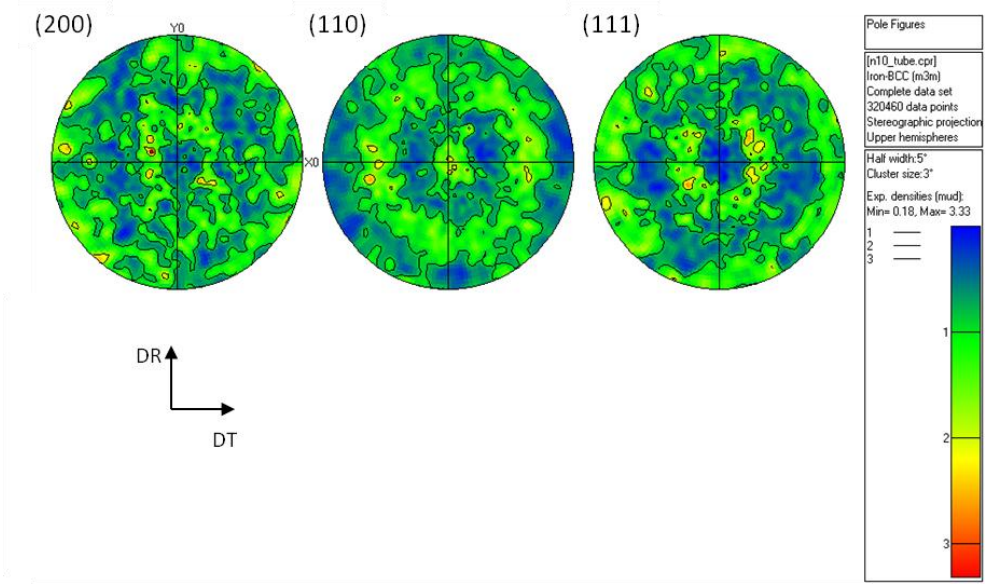


Figure 4-7 : Figures de pôles (coupe transversale) de l'ébauche tubulaire ODS Fe-9Cr-1W après filage et recuit à 1050°C/1h.

Les grains détectés en EBSD et observés au MET sont similaires aux grains des barres filées, équiaxes avec une taille moyenne de l'ordre de 500 nm (Figure 4-8.a). De la même manière, les précipités observés sur l'ébauche tubulaires sont comparables à ceux observés sur les barres, avec une population de précipités très fins, dont la taille est inférieure à 10 nm et une population de précipités plus gros, jusqu'à 200 nm (Figure 4-8.b) [Cayron 2009].

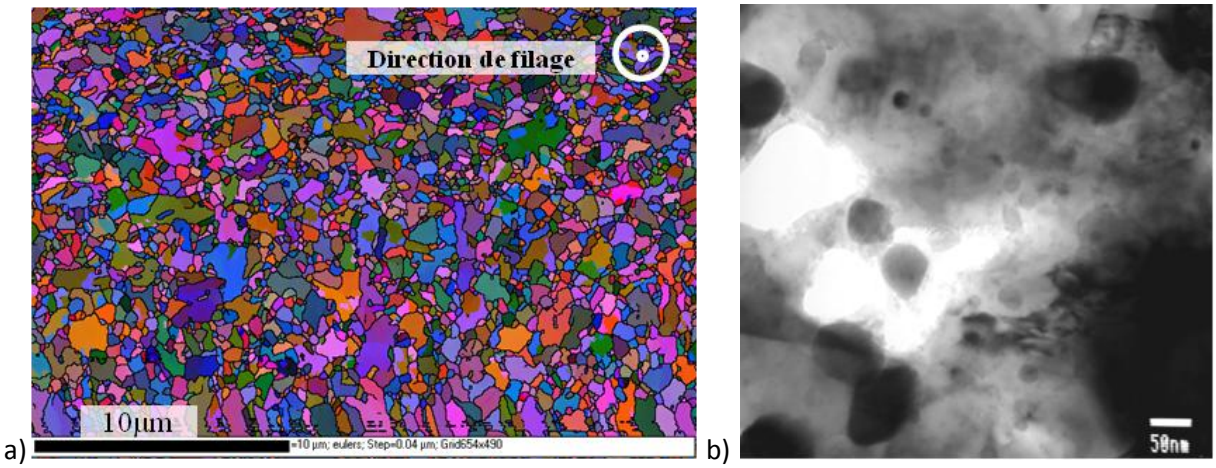


Figure 4-8 : Caractérisation microstructurale de l'ébauche tubulaire ODS Fe-9Cr-1W après filage sur aiguille et recuit à 1050°C/1h : a) cartographie EBSD (coupe transversale, code couleur des angles d'Euler), et b) cliché MET (coupe transversale, nano-précipités) [Cayron 2009].

Ces résultats indiquent que les microstructures des barres et des ébauches tubulaires ODS Fe-9Cr-1W sont tout à fait comparables après extrusion. Les propriétés mécaniques n'ont pas pu être déterminées sur les ébauches tubulaires, mais elles sont vraisemblablement similaires à celles des barres ODS Fe-9Cr-1W.

Les propriétés mécaniques déterminées sur la **barre ODS Fe-9Cr-1W** (*code SRMA J24*) indiquent des résistances en traction considérables à température ambiante avec près de 1200 MPa. La barre présente une chute importante de sa résistance avec l'augmentation de la température (de l'ordre de 300 MPa à 650°C). L'allongement réparti est relativement faible pour toute la gamme de

CONFIDENTIEL

température (Figure 4-9). De plus, les courbes de traction indiquent que les nuances ODS présentent un écrouissage très limité [Praud 2012].

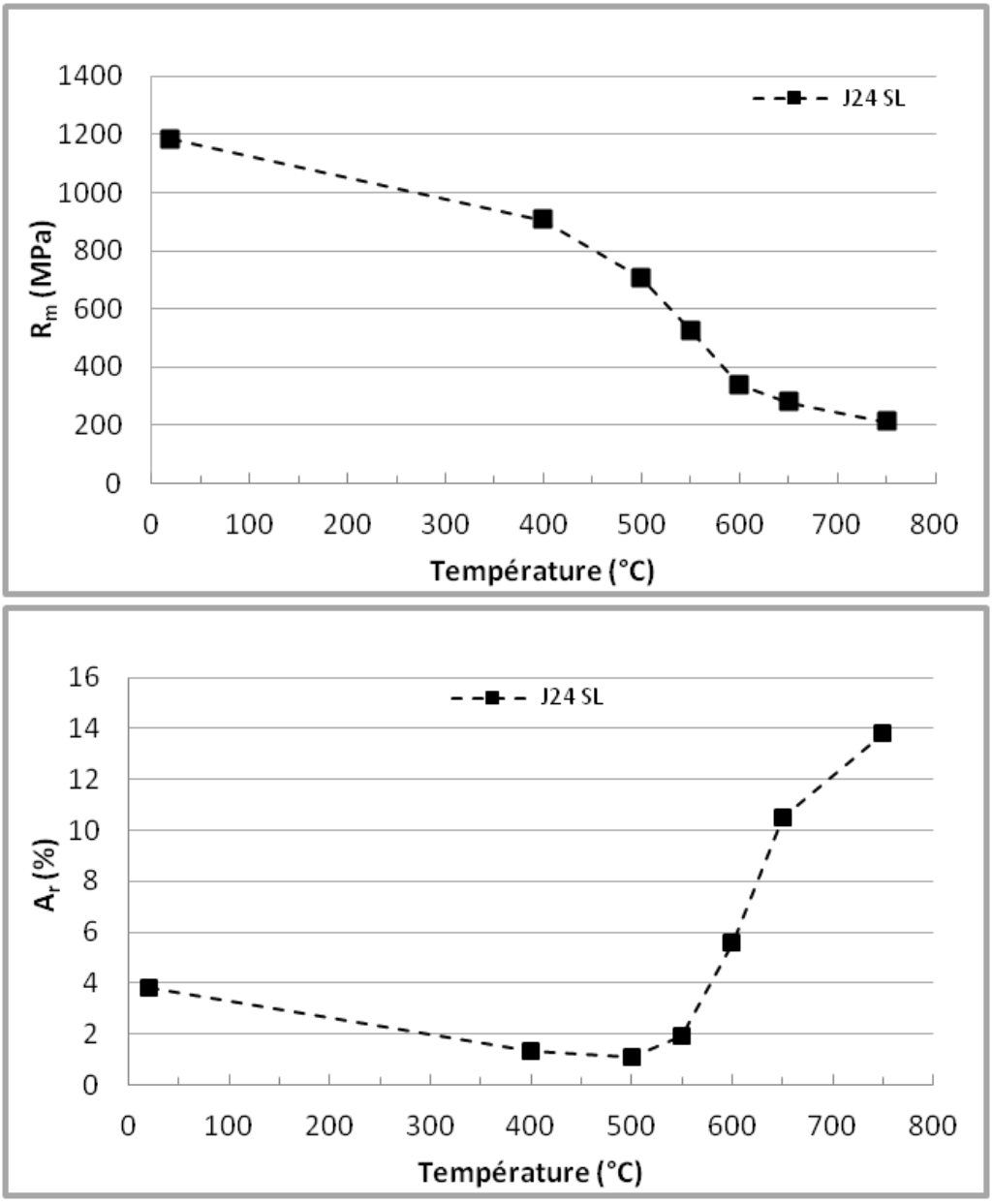


Figure 4-9 : Propriétés en traction de la barre ODS Fe-9Cr-1W (code SRMA J24) [Praud 2012].

Ces matériaux sont durs, très résistants et peu ductiles à température ambiante. Leur mise en forme à froid en est d'autant plus compliquée.

CONFIDENTIEL

4.3. Mise en forme à froid

La recherche d'une gamme de transformation optimisée passe par trois grands axes d'étude :

1) l'optimisation de la déformation du tube lors d'une passe de laminage ;
2) la recherche de l'état métallurgique le plus favorable pour la déformation (paragraphe 4.3.1) ;
3) la recherche des conditions de restauration les plus efficaces entre deux passes de laminage (paragraphe 4.3.2).

Concernant l'aspect déformation du tube lors d'une passe de laminage, il s'agit en fait principalement du taux de réduction envisageable sans détensionnement, ainsi que de la façon dont on souhaite déformer le tube : le choix du facteur Q, qui correspond à la réduction de l'épaisseur par rapport à la réduction du diamètre externe, induit un chemin de déformation avec une réduction privilégiée soit sur le diamètre soit sur l'épaisseur du tube.

L'optimisation de la déformation nécessite un nombre important d'essais-erreurs avec de nombreuses ébauches de différentes géométries menées à rupture. Si cette étude empirique est menée de manière systématique, la consommation de matière peut être importante. Il est possible de la limiter en s'aidant de la modélisation numérique du procédé de laminage à pas de pèlerin, développée par E. Vanegas, dans le cadre de sa thèse [Vanegas 2011]. Les résultats de ce travail permettent de définir le chemin de déformation suivi par un élément de matière et des critères d'endommagement du tube pendant le laminage qui serviront à optimiser un plan d'expérience favorisant la recherche des conditions optimales de déformation.

Cependant, n'ayant pas encore en main tous les éléments au moment de l'élaboration des premiers tubes ODS martensitiques, nous avons privilégié une approche expérimentale avec la mise en œuvre d'une gamme à faibles taux de réduction de section, tout en contrôlant les niveaux de dureté tout au long de la mise en forme.

4.3.1. Effet de la vitesse de refroidissement sur la déformabilité à froid

La recherche de l'état métallurgique le plus favorable pour la mise en forme à froid passe par l'étude des propriétés mécaniques des deux structures envisageables pour cette nuance ODS Fe-9Cr-1W : la **structure ferritique**, obtenue par un refroidissement lent depuis le domaine austénitique ; et la **structure martensitique revenue**, obtenue suite à un refroidissement rapide (au-delà de la vitesse critique déterminée par le diagramme TRC) et un revenu de détensionnement réalisé à 750°C pendant 1 heure.

Comme l'illustrent les courbes de traction de la Figure 4-10, l'état ferritique présente à la fois une plus grande ductilité et des résistances mécaniques plus faibles à température ambiante, ce qui correspond à une dureté plus faible. De plus, la valeur de l'allongement uniforme, qui peut être relié à la capacité du matériau à se déformer avant endommagement, est aussi considérablement plus élevée pour la ferrite (de l'ordre de 7%) que pour la martensite revenue (autour de 3%).

CONFIDENTIEL

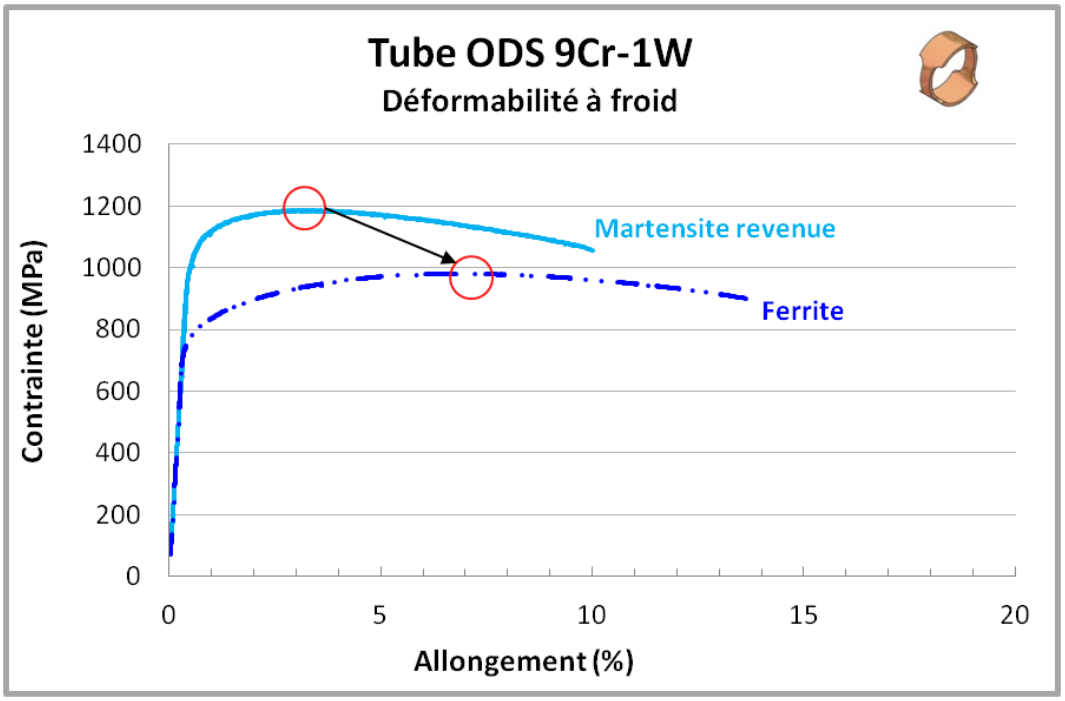


Figure 4-10 : Courbes de traction d'un anneau en acier ODS Fe-9Cr-1W à l'état martensitique revenu et à l'état ferritique.

Ces résultats indiquent une **meilleure déformabilité à froid de l'état ferritique**. L'état métallurgique ferritique a donc été retenu pour toutes les étapes de mise en forme à froid du tube ODS martensitique Fe-9Cr-1W.

4.3.2. Recherche des conditions de restauration de la microstructure

Les données de la littérature indiquent qu'il y a deux options envisageables pour restaurer une microstructure écrouie à froid dans le cas des nuances ODS martensitiques.

Le choix d'un recuit de détensionnement ou de recristallisation dans le haut du domaine ferritique (vers 800°C) a été étudié par plusieurs équipes [Alamo 2001]-[Sandim 2010]. Cependant, il s'avère très difficile de provoquer une recristallisation totale en phase ferritique pour les nuances ODS à 9% de chrome [Sandim 2010] : la restauration de la microstructure n'est pas complète. *A fortiori*, un simple détensionnement dans le haut du domaine ferritique ne permet pas d'éliminer tous les défauts induits par la transformation à froid [Alamo 2001].

La deuxième option envisageable consiste à restaurer la microstructure en utilisant la transformation de phase α/γ. C'est cette seconde option qui a été choisie pour la mise en forme des nuances ODS martensitiques au CEA. La nuance choisie présente une composition chimique qui assure une transformation totale entre les domaines ferritique et austénitique, permettant de réarranger totalement la microstructure, d'éliminer tous les défauts d'écrouissage et de contrôler son évolution tout au long de la gamme.

Pendant la mise en forme à froid, le niveau de dureté augmente de manière significative. Par exemple, après deux passes de laminage à un taux de réduction de 20%, la hausse de dureté est de l'ordre de 70 H_{V1}. Mais suite au recuit de détensionnement réalisé dans le domaine austénitique (1050°C/1h) et suivi d'un refroidissement lent (0,05°C/s), la dureté est réduite jusqu'à son niveau initial de 300 H_{V1}.

CONFIDENTIEL

Les **recuits intermédiaires** qui permettent une restauration **efficace** sont donc des recuits d'**austénitisation suivis de refroidissements lents** qui induisent une structure ferritique : ces traitements thermiques assurent à la fois une **réinitialisation de la microstructure** grâce à la transformation de phase, et un **travail à froid dans les conditions les plus favorables**.

On peut ainsi déterminer une gamme de transformation robuste, avec des niveaux de duretés largement en-dessous de la valeur critique de 400 H_{V1} (Figure 4-11). L'ébauche tubulaire est recuite à 1050°C pendant 1h et refroidie lentement (0,05°C/s), de sorte à obtenir une structure ferritique. La gamme de transformation est composée de six passes de laminage à un taux de réduction par passe compris entre 20% et 25%. Toutes les deux passes, un recuit de réinitialisation de la microstructure est réalisé à 1050°C pendant 1h. La vitesse de refroidissement lente (0,05°C/s) permet de retrouver la structure ferritique initiale.

Le détail des taux de réduction par passe, ainsi qu'un schéma de la gamme de transformation sont disponibles en annexe 8.

Par ailleurs, on peut noter que les taux de déformation utilisés ici sont modérés et qu'ils peuvent aisément être augmentés, étant donné la marge en dureté.

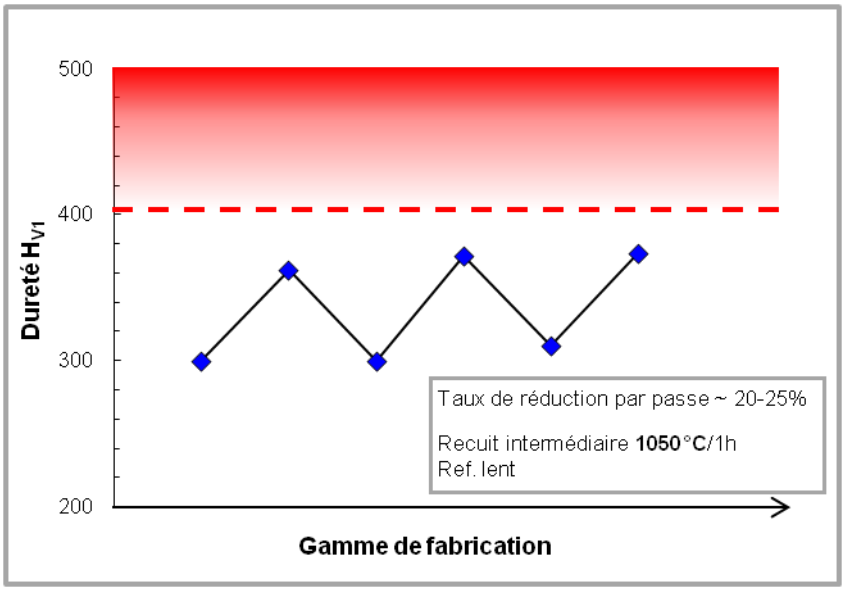


Figure 4-11 : Evolution de la dureté au cours de la gamme de laminage de la nuance ODS martensitique Fe-9Cr-1W (code SRMA J95-M1).

Afin de suivre l'évolution morphologique de la microstructure au cours de la gamme de transformation, une analyse en Electron BackScattered Diffraction (EBSD) est réalisée sur des échantillons prélevés dans le sens longitudinal à différentes étapes de la gamme.

L'ébauche tubulaire ne présente pas de texture cristallographique prononcée après recuit. La microstructure est constituée de grains équiaxes dont la taille est de l'ordre de 5-7 µm (Figure 4-12).

CONFIDENTIEL

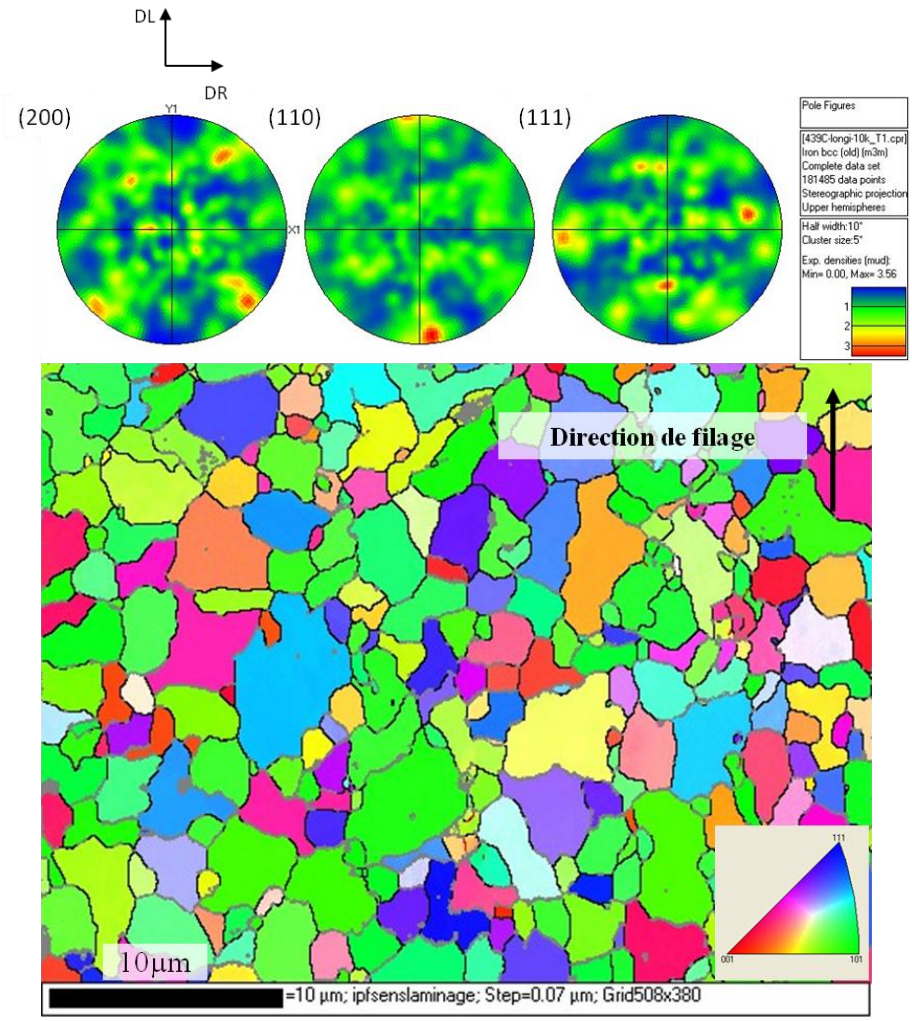


Figure 4-12 : Figures de pôles directes et cartographie EBSD (coupe longitudinale) de l'ébauche tubulaire ODS Fe-9Cr-1W après filage et recuit à 1050°C/1h.

Un échantillon de tube brut de laminage est prélevé après un taux de réduction cumulé de l'ordre de 40%. La cartographie EBSD indique que la microstructure est composée de grains fins et allongés dans le sens du laminage, de quelques microns d'épaisseur contre une dizaine de microns de long (Figure 4-13).

CONFIDENTIEL

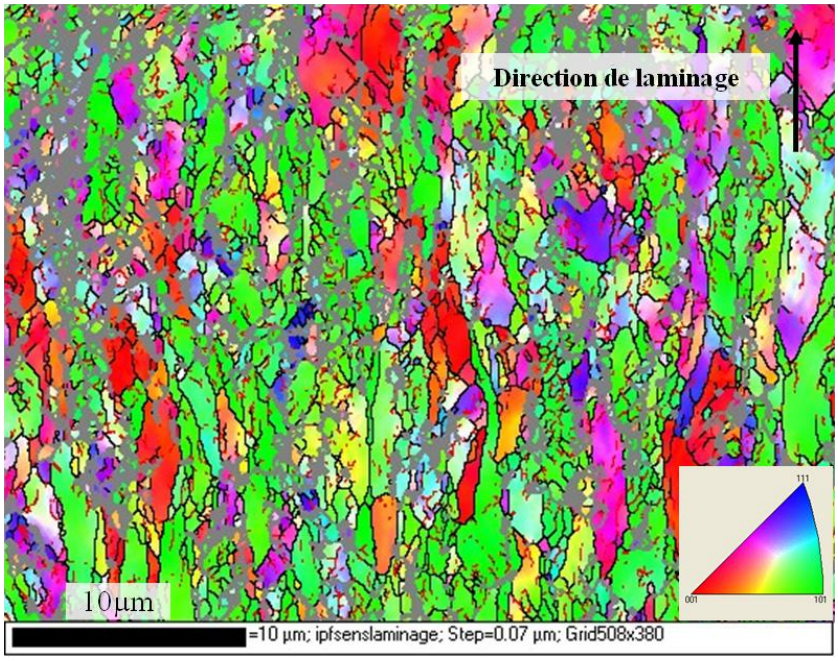


Figure 4-13 : Cartographie EBSD (coupe longitudinale) du tube ODS Fe-9Cr-1W après environ 40% de taux de réduction cumulé.

L'austénitisation permet d'éliminer cette morphologie : les grains fins et allongés sont remplacés par une microstructure équiaxe similaire à celle de l'ébauche tubulaire (Figure 4-14).

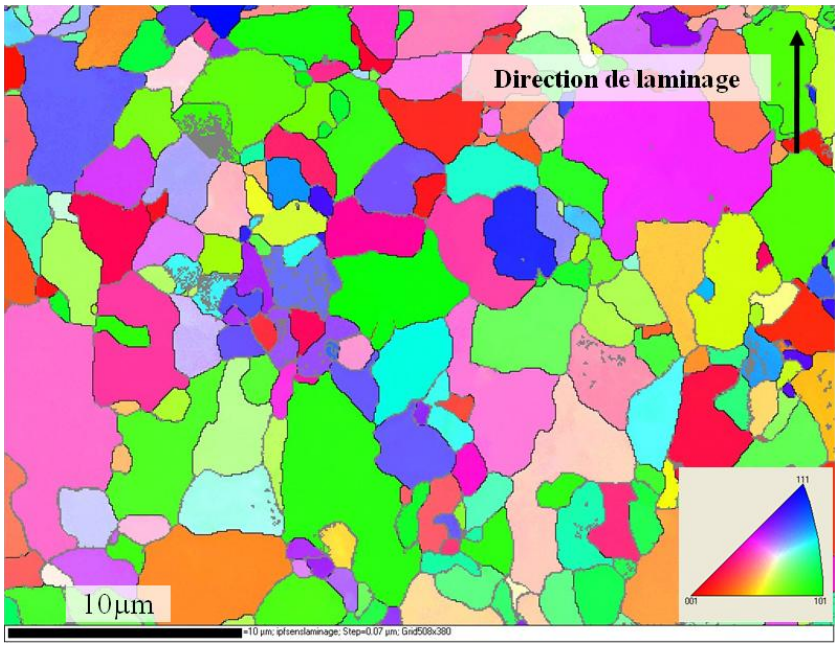


Figure 4-14 : Cartographie EBSD du tube ODS Fe-9Cr-1W (coupe longitudinale) après environ 40% de taux de réduction cumulé et recuit à 1050°C/1h.

Les traitements thermiques déterminés permettent de restaurer entièrement la microstructure et de mettre en forme le tube jusqu'à géométrie finale sans risque d'endommagement. Le travail consiste à présent à optimiser le traitement thermique final.

CONFIDENTIEL

4.4. Traitement thermique final

La comparaison des propriétés mécaniques des deux états métallurgiques disponibles pour la nuance ODS Fe-9Cr-1W a permis de déterminer l'état le plus favorable pour la mise en forme à froid (Figure 4-10). Une fois la géométrie visée atteinte, la problématique est différente : le tube final doit présenter des résistances mécaniques, notamment à chaud, remarquables pour répondre aux critères du cahier des charges qui exigent une résistance maximale supérieure à 300 MPa à 670°C [Garnier 2011]. L'état martensitique revenu est vraisemblablement le plus favorable vis-à-vis des propriétés mécaniques finales. Nous avons donc cherché à comparer différentes microstructures martensitiques revenues de sorte à déterminer le traitement thermique final le plus pertinent.

Le tube aux dimensions finales (*code SRMA J95-M1*) est découpé en quatre parties qui subissent chacune un traitement thermique différent (Figure 4-15) :

- **Austénitisation + refroidissement rapide + revenu** : austénitisation pendant 30 minutes puis refroidissement rapide (à l'air) et revenu à 750°C pendant 1 heure pour obtenir un état martensitique revenu. Plusieurs températures d'austénitisation sont testées : 900°C (*code SRMA J95-M2*), 1050°C (*code SRMA J95-M3*), et 1200°C (*code SRMA J95-M4*).

- **Austénitisation + refroidissement lent** : austénitisation à 1050°C pendant 30 minutes puis refroidissement lent (dans l'enceinte du four) de sorte à obtenir un état de référence ferritique (*code SRMA J95-M5*).

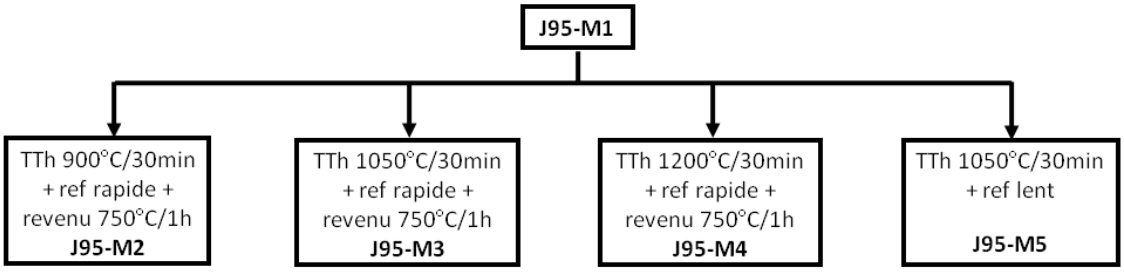


Figure 4-15 : Traitements thermiques finaux testés sur le tube ODS martensitique Fe-9Cr-1W (code SRMA J95-M1).

Les Figure 4-16 et Figure 4-17 permettent de comparer les courbes de traction sur anneaux obtenues pour les quatre tubes pour toutes les températures testées. Le détail des résultats de traction est donné en annexe 9.

CONFIDENTIEL

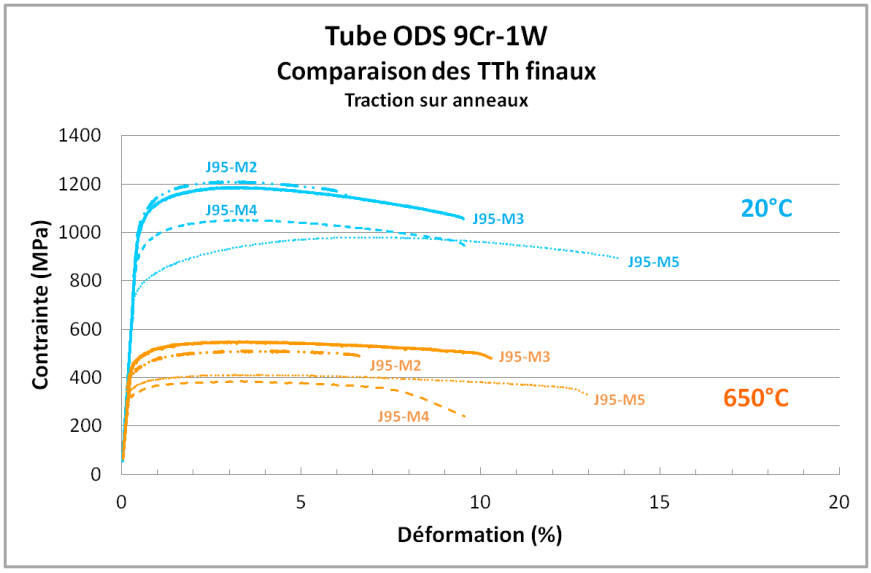


Figure 4-16 : Courbes de traction sur anneaux des tubes ODS Fe-9Cr-1W J95-M2, J95-M3, J95-M4 et J95-M5 à 20°C et 650°C.

Le tube J95-M3 (état martensitique revenu, $T_{austénitisation}$=1050°C) présente le meilleur compromis entre résistance mécanique et allongement à température ambiante comme à 650°C. En effet, le tube J95-M2 (état martensitique revenu, $T_{austénitisation}$=900°C) présente des résistances mécaniques comparables (même plus grande à 20°C), mais des allongements plus faibles. Le tube J95-M4 (état martensitique revenu, $T_{austénitisation}$=1200°C) présente des allongements identiques, mais des résistances mécaniques plus faibles (même plus faibles que celles de l'état ferritique à 650°C). Le dernier tube, J95-M5 (état ferritique, $T_{austénitisation}$=1050°C), qui sert de référence vis-à-vis de l'état transformé à froid, présente à la fois des résistances plus faibles et des allongements plus grands que le tube J95-M3. Comme l'indique la Figure 4-17, ces observations sont confortées par les essais de traction à 400°C, 600°C et 700°C où on retrouve des comportements similaires pour tous les tubes testés.

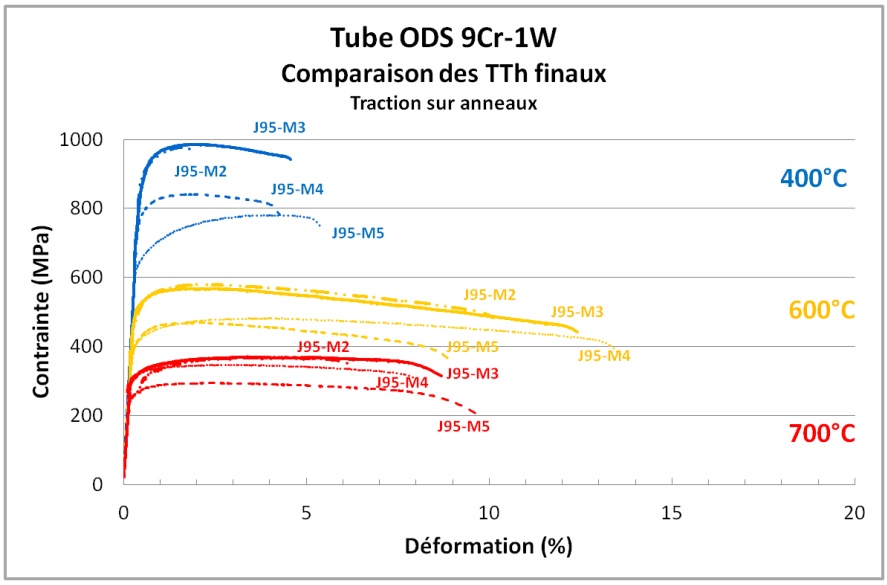


Figure 4-17 : Courbes de traction sur anneaux des tubes ODS Fe-9Cr-1W J95-M2, J95-M3, J95-M4 et J95-M5 à 400°C, 600°C et 700°C.

CONFIDENTIEL

En conclusion, **l'état martensitique revenu** obtenu par une **austénitisation à la température intermédiaire de 1050°C** présente les caractéristiques mécaniques les plus favorables. Ce traitement thermique final, qui consiste en une austénitisation à 1050°C pendant 30 minutes suivie d'un refroidissement rapide (1°C/s) et d'un revenu à 750°C pendant 1 heure, est donc sélectionné. Le tube final J95-M3, dit **tube de référence**, est caractérisé finement dans le paragraphe suivant, en termes de microstructure et de propriétés mécaniques (traction dans deux directions de sollicitation).

4.4.1. Caractérisation du tube fini

4.4.1.1. Caractérisations microstructurales

La cartographie EBSD obtenue sur le tube final J95-M3 ne présente pas de texture cristallographique prononcée, et la microstructure est constituée, à l'échelle du MEB, de grains équiaxes dont la taille est de l'ordre de 2 à 5 µm (Figure 4-18).

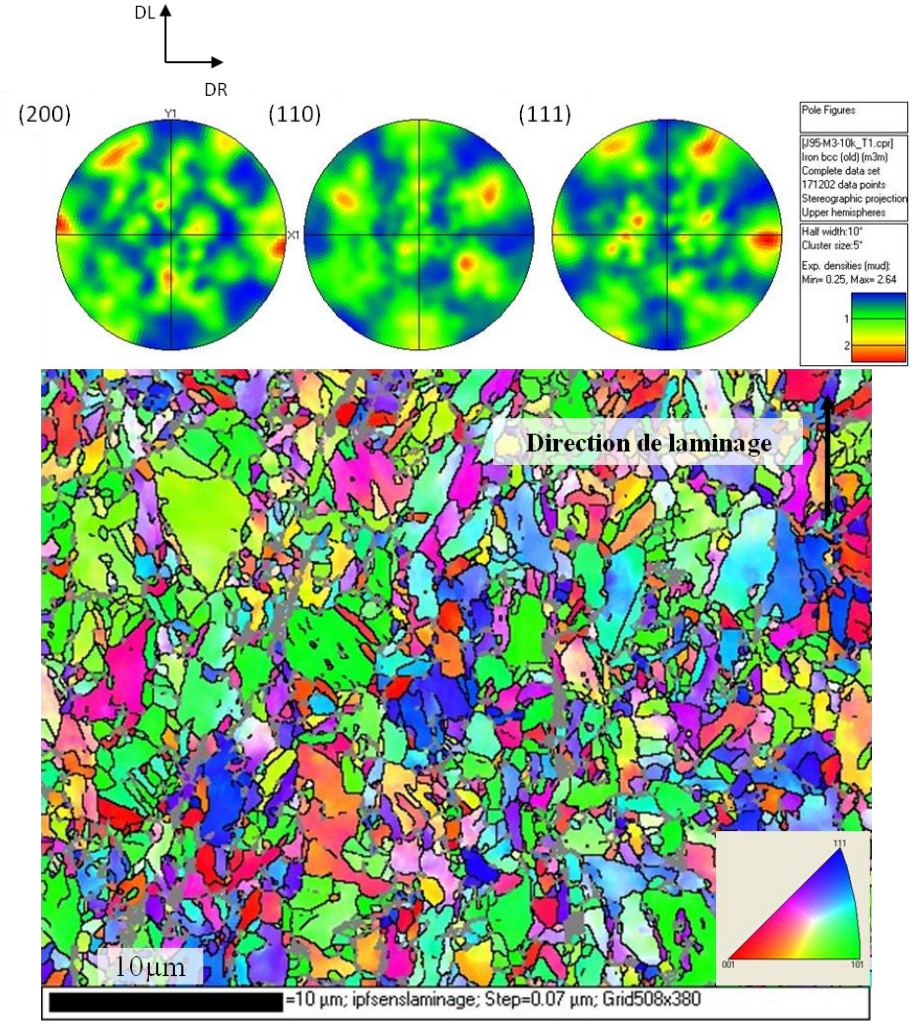
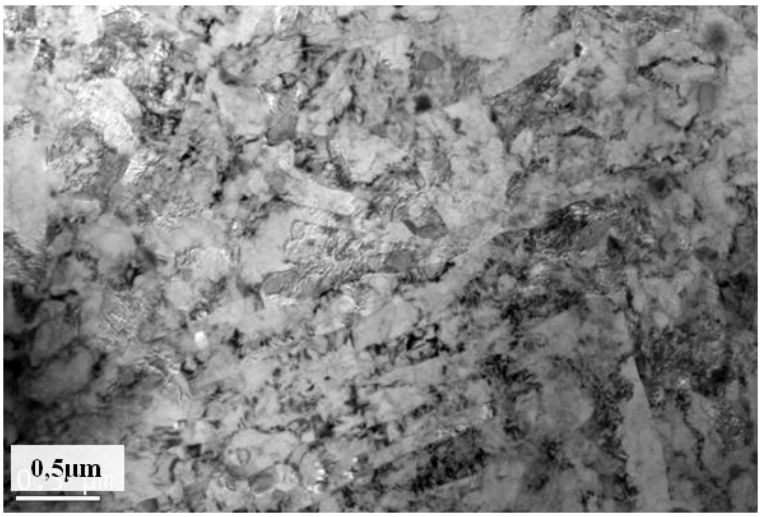


Figure 4-18 : Figures de pôles directes et cartographie EBSD (coupe longitudinale) du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme de référence (code SRMA J95-M3).

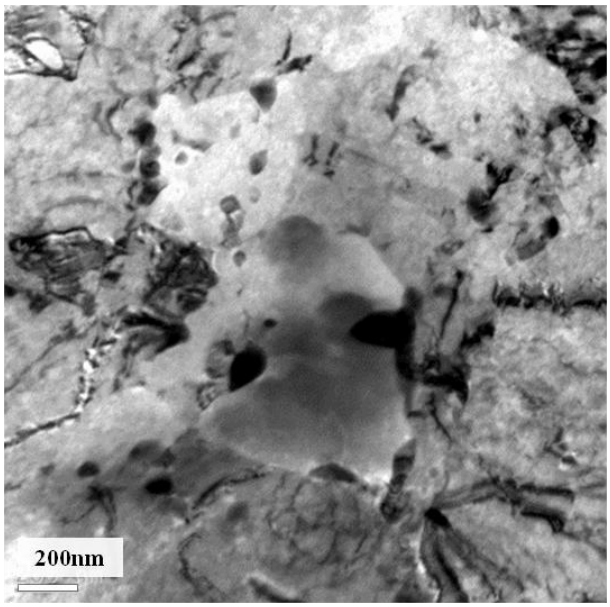
Une analyse plus fine de la microstructure finale a été réalisée au Microscope Electronique en Transmission (MET). Les clichés MET montrent la présence de fines lattes de martensite (300 nm de large pour quelques microns de long), mais aussi de quelques grains de ferrite (Figure 4-19). La

CONFIDENTIEL

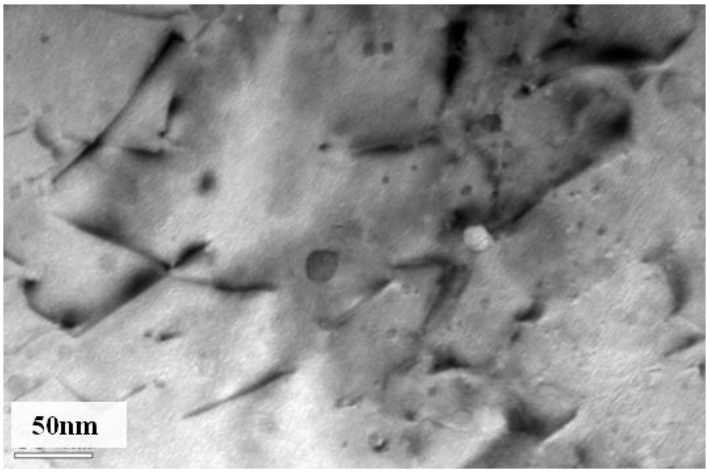
microstructure finale est donc biphasée, malgré la vitesse de refroidissement rapide utilisée. Les premières observations MET indiquent aussi une répartition homogène des nano-renforts.



a)



b)



c)

Figure 4-19 : Clichés MET (coupes longitudinales) du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme de référence (code SRMA J95-M3) : a) microstructure générale, lattes de martensite, b) grain de ferrite et c) nano-précipités.

CONFIDENTIEL

L'évolution de la fraction volumique et de la taille des nano-précipités est suivie en DNPA, par comparaison du tube final ODS Fe-9Cr-1W (*code SRMA J95-M3*) avec la barre extrudée ODS Fe-9Cr-1W (*code SRMA J24*) dont l'état métallurgique est similaire à celui du tube avant transformation à froid. L'évolution des distributions de tailles et des fractions volumiques relatives à chaque population de précipités est illustrée par la Figure 4-20. La distribution de taille *h(r)* est une distribution gaussienne (*cf.* chapitre 2). On rappelle que f_{pT} représente la fraction volumique totale, f_{pi} la fraction volumique d'une population donnée, N_{pi} est le nombre de particules d'une population donnée par unité de volume et que *h(r)* est le nombre de particules de rayon *r* normé par le nombre total de particules :

$$h(r) = \frac{\text{nbre de particules de rayon r}}{\text{nbre total de particules}}$$

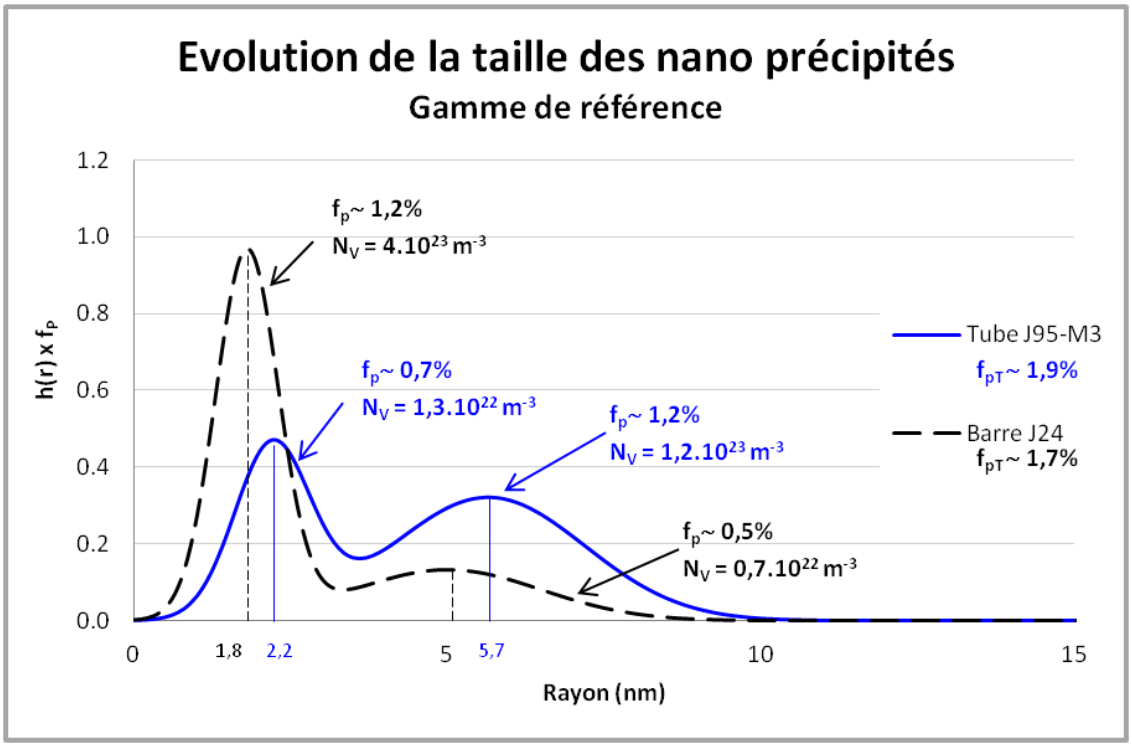


Figure 4-20 : Distribution de taille des nano-renforts dans la barre ODS Fe-9Cr-1W extrudée (code SRMA J24, courbe noire) et le tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme de référence (code SRMA J95-M3, courbe bleue).

Les résultats de DNPA indiquent une population bimodale pour la barre extrudée caractérisée par des précipités sphériques au petit rayon moyen r_1 de l'ordre de 1,8 nm et des précipités au grand rayon moyen r_2 de 5 nm. Le tube présente aussi une population bimodale, mais les plus gros précipités sont des ellipsoïdes caractérisés par un rayon moyen équivalent r_2 de l'ordre de 5,7 nm. La deuxième population de précipités sphériques, plus petits, est caractérisée par un rayon moyen r_1 de 2,2 nm. Les fractions volumiques totales sont similaires, de l'ordre de 1,7% pour la barre J24 contre 1,9% pour le tube J95-M3.

Bien que les tailles détectées pour les deux populations soient similaires, les fractions volumiques de précipités pour chacune des populations sont différentes. Pour la barre, la présence des précipités les plus fins représente 70% de la totalité des précipités. La majorité des nano-précipités détectés ont

CONFIDENTIEL

un rayon de l'ordre de 2 nm. Au contraire, dans le tube fini, cette proportion s'inverse avec près de 60% de précipités détectés qui ont un rayon équivalent moyen de l'ordre de 5,7 nm.

Les traitements thermiques réalisés dans le domaine austénitique tout au long de la gamme ont entraîné une coalescence des nano-précipités. Ce grossissement des précipités reste tout de même modéré puisque les distributions de taille sont caractérisées par des rayons similaires : seule la fraction volumique de chaque famille évolue.

4.4.1.2. Caractérisation mécanique

Les propriétés mécaniques en traction du tube fini J95-M3 ont été déterminées dans les directions longitudinale et orthoradiale en utilisant des éprouvettes tuiles et anneaux dont les plans sont donnés au chapitre 2. Le Tableau 4-5 présente l'ensemble des grandeurs caractéristiques (résistance élastique $R_{0.2}$, résistance maximale R_m, allongement uniformément réparti A_r et allongement total à rupture A_t) obtenues pour les deux directions de sollicitation et toutes les températures variant de 20°C à 700°C.

Matériau	T (°C)	$R_{0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_r (%)	A_t (%)
Tube J95-M3 Tuiles	20	1071	1204	4,8	9,2
	400	878	968	3,0	7,9
	600	450	518	2,2	29,2
	650	369	412	4,4	30,4
	700	268	330	5,0	29,6
Tube J95-M3 Anneaux	20	1068	1186	2,7	9,5
	400	922	986	1,4	4,1
	600	526	568	1,5	12,2
	650	480	548	3,0	10,0
	700	320	370	3,2	8,5

Tableau 4-5 : Résultats de traction du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme de référence (code SRMA J95-M3).

Les courbes de traction obtenues sont présentées sur la Figure 4-21. Pour les deux directions de sollicitations, les résistances mécaniques sont similaires et remarquablement élevées. Elles restent considérables même à haute température, avec une résistance maximale près de 350 MPa à 750°C pour les deux directions.

Les valeurs d'allongement total sont plus importantes dans la direction longitudinale, surtout lorsque la température augmente. Etant donné l'homogénéité de la microstructure finale, caractérisée par des grains équiaxes (Figure 4-18), cette différence d'allongement est vraisemblablement la conséquence d'un effet géométrique dû à la forme des éprouvettes anneaux. D'ailleurs, si l'on considère les allongements répartis, la différence entre les deux directions de sollicitation est moindre.

Tout comme pour les nuances ODS ferritiques, on observe un creux de ductilité pour la température intermédiaire de 400°C. L'évolution de la ductilité pourrait être décrite plus finement par des essais de traction supplémentaires réalisés autour de cette température. Malgré ce creux de ductilité, la nuance ODS Fe-9Cr-1W demeure intéressante puisqu'elle présente un allongement réparti de 1,4% dans la direction orthoradiale, ce qui est bien supérieur aux allongements observés sur la nuance

CONFIDENTIEL

ODS ferritique Fe-14Cr-1W (*cf.* chapitre 3). Il est cependant nécessaire de suivre l'évolution de ce creux de ductilité après vieillissement thermique et après irradiation pour s'assurer que le matériau n'évolue pas vers un comportement fragile.

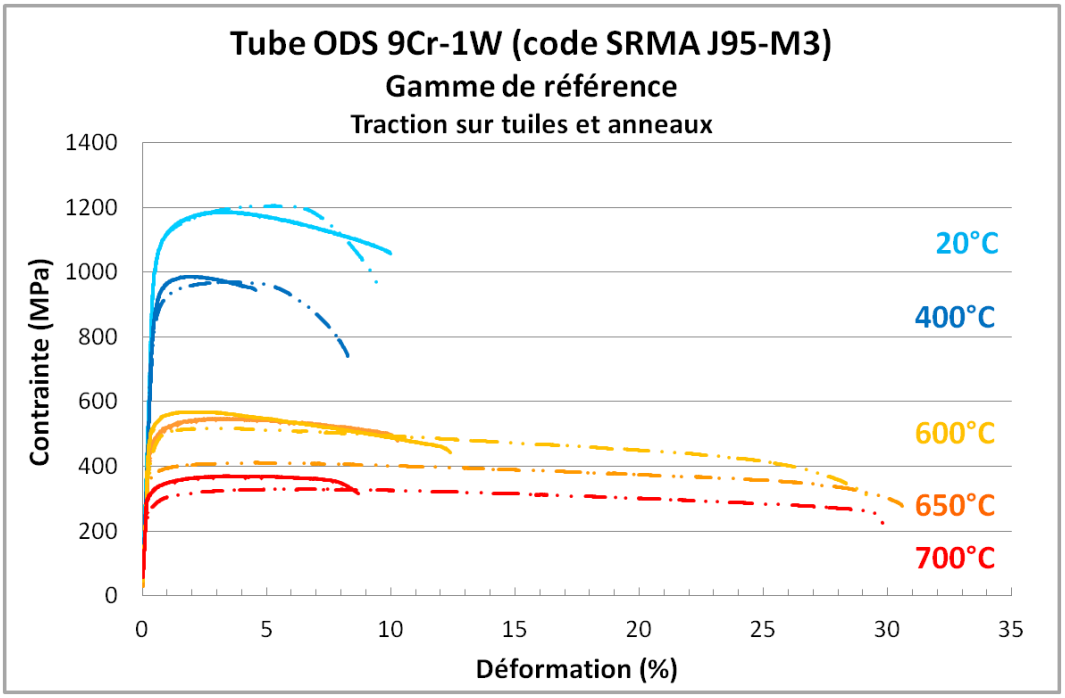


Figure 4-21 : Courbes de traction longitudinale (pointillés) et orthoradiale (ligne pleine) du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme de référence (code SRMA J95-M3).

L'analyse fractographique de ces éprouvettes de traction indique un faciès de rupture ductile à cupules pour toutes les températures testées. Sur les éprouvettes anneaux, le faciès est fibré avec des cupules allongées dans la direction du laminage (Figure 4-22 et Figure 4-23). Au contraire, sur les tuiles, les cupules sont équiaxes (Figure 4-24 et Figure 4-25). De plus, on remarque quelques fissures secondaires sur l'éprouvettes tuile testée à 20°C (Figure 4-24).

CONFIDENTIEL

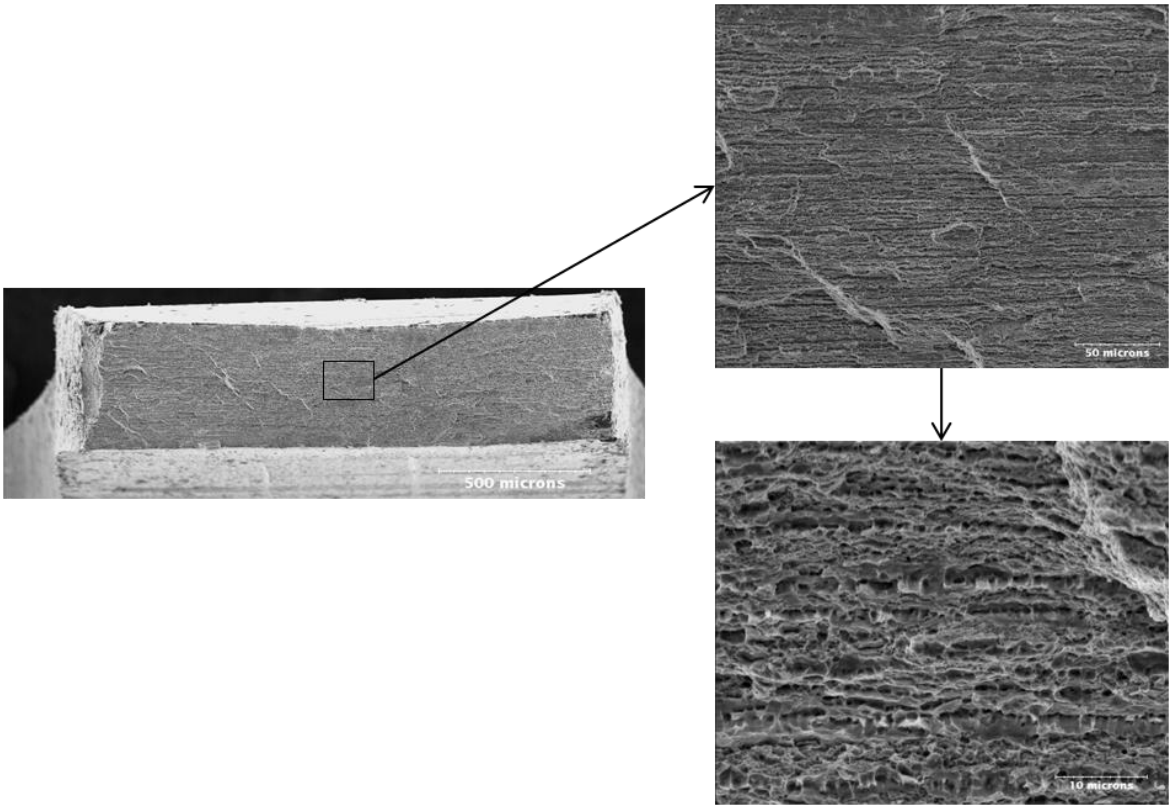


Figure 4-22 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme de référence (code SRMA J95-M3) : essai de traction sur anneau à 20°C (cupules allongées).

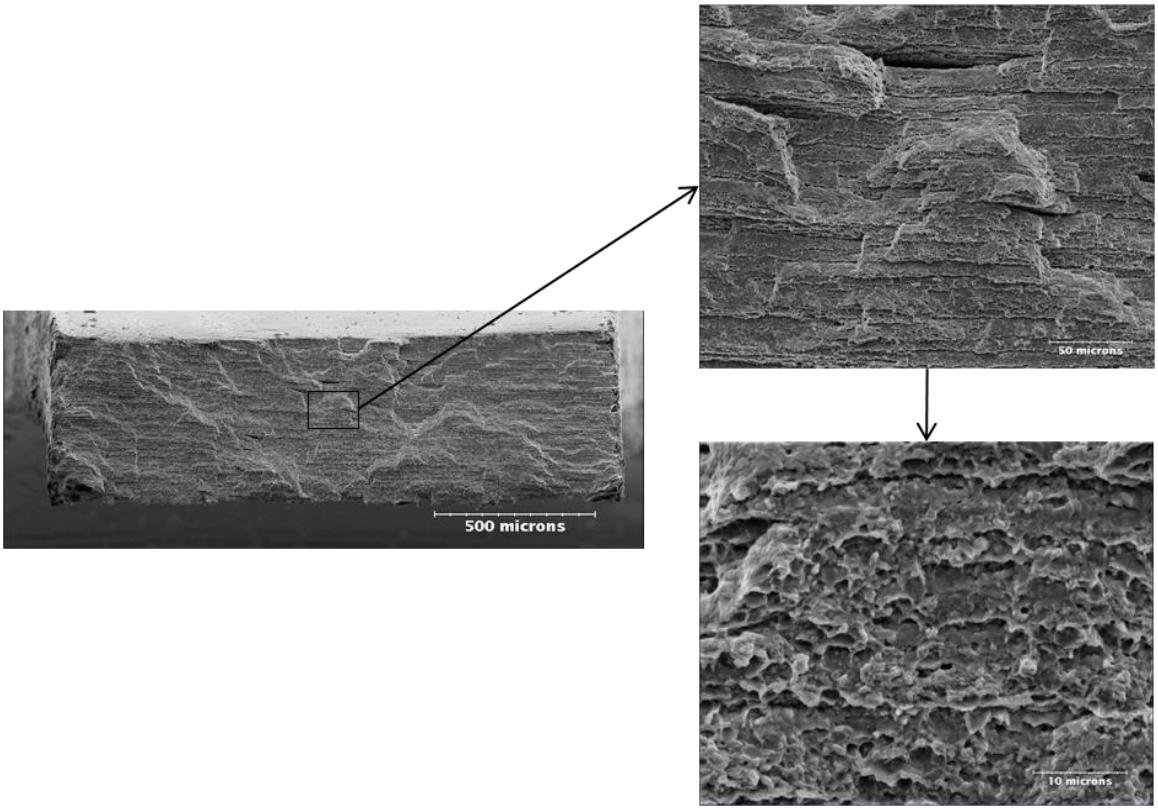


Figure 4-23 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme de référence (code SRMA J95-M3) : essai de traction sur anneau à 650°C (cupules allongées et fissures secondaires).

CONFIDENTIEL

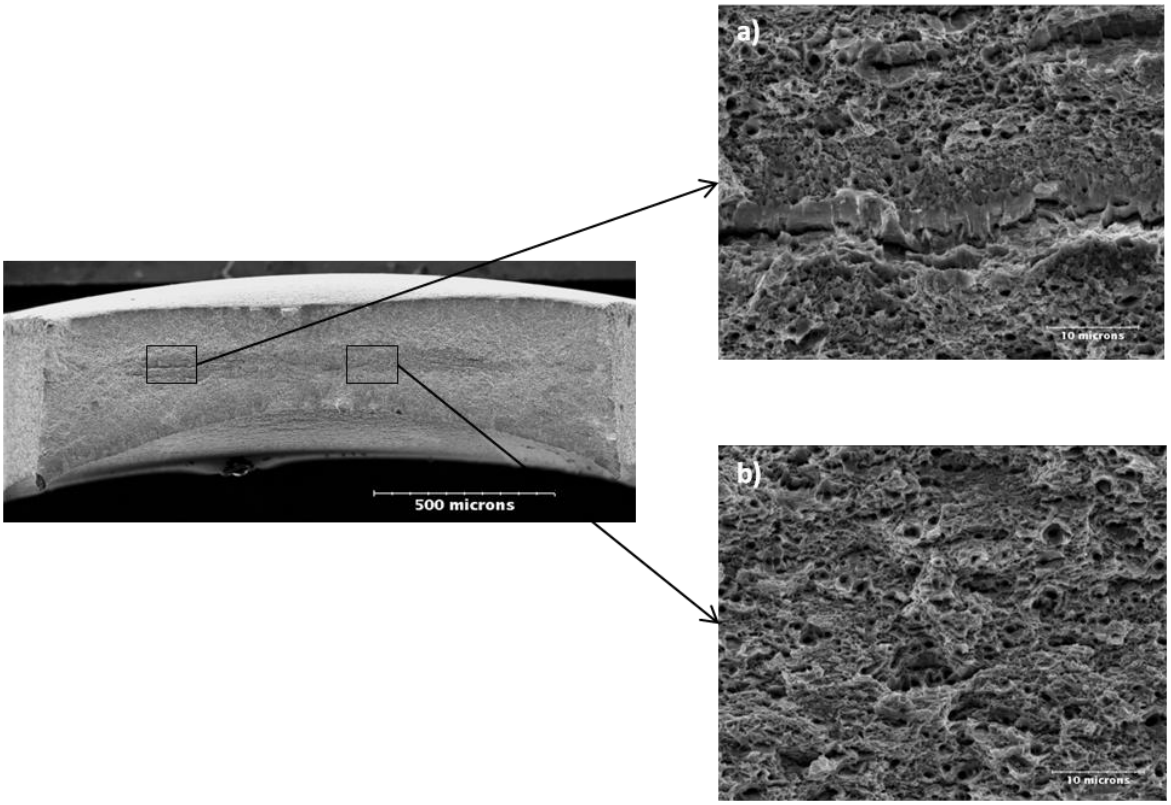


Figure 4-24 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme de référence (code SRMA J95-M3) : essai de traction sur tuile à 20°C (a) fissures secondaires, et b) cupules équiaxes).

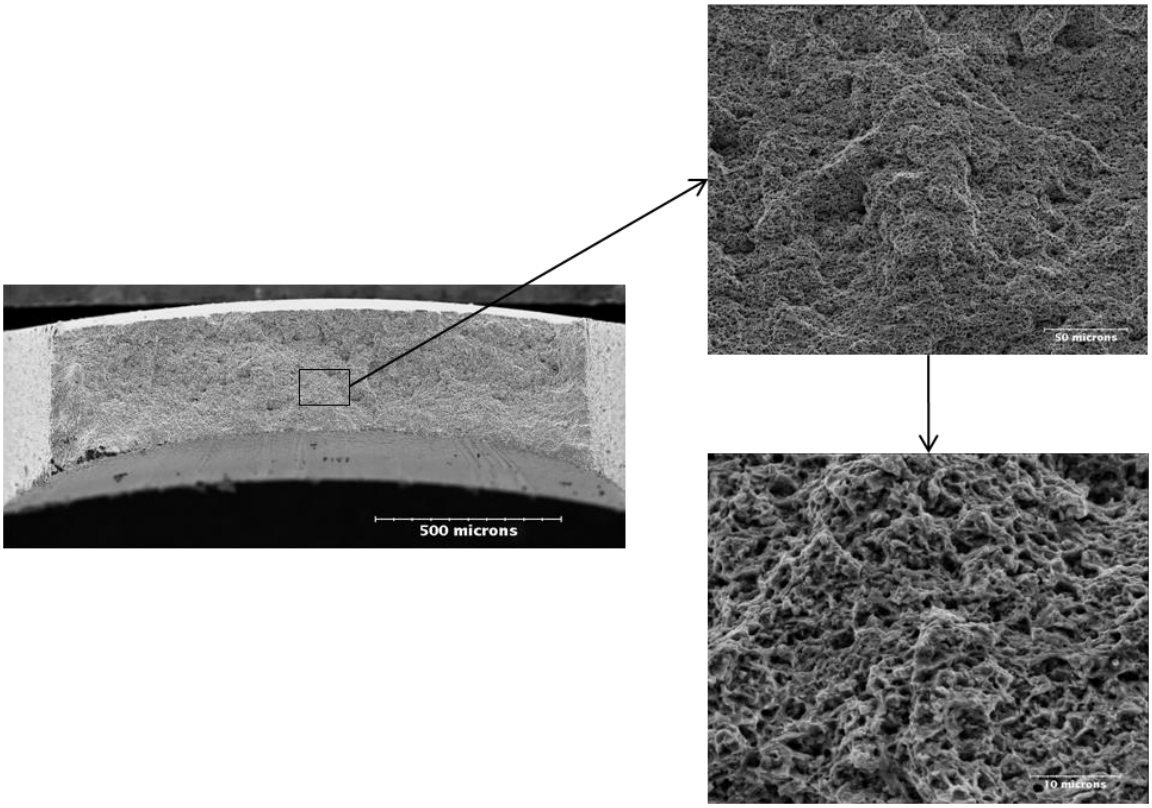


Figure 4-25 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme de référence (code SRMA J95-M3) : essai de traction sur tuile à 650°C (cupules équiaxes).

CONFIDENTIEL

La **gamme de mise en forme du tube ODS martensitique** développée dans le cadre de ce travail se révèle **robuste**. Les valeurs de dureté pendant la transformation à froid restent bien en-dessous de la valeur critique des $400H_{V1}$, assurant une **mise en forme sans risque d'endommagement**. La détermination de traitements thermiques de réinitialisation de la microstructure efficaces permet un **contrôle de l'évolution morphologique et cristallographique** du tube travaillé à froid. A l'état final, le tube ne présente ni texture cristallographique ni morphologie marquée des grains. La **microstructure** est à la fois **équiaxe et homogène**, les grains restent microniques malgré plusieurs traitements thermiques à jusqu'à 1050°C. La croissance des nano-particules les plus fines est modérée. Les premiers résultats mécaniques indiquent que les tubes obtenus présentent des **résistances en traction remarquables, et des ductilités limitées mais suffisantes**.

4.5. Comparaison avec la littérature

4.5.1. Collaboration franco-japonaise CEA/JNC

Les données disponibles dans la littérature indiquent que jusqu'à présent seules quelques équipes ont étudié la mise en forme à froid des matériaux ODS martensitiques. Deux approches principales dominent. La première approche est issue du fruit d'une collaboration franco-japonaise entre le CEA et l'institut japonais JNC (Japan Nuclear Cycle Development Institute) au début des années 2000 [Ukai 2004].

La composition chimique diffère légèrement principalement de par une plus forte teneur en tungstène (composition nominale : Fe-9Cr-2W-0,1Ti-0,24Y_2O_3). La gamme de transformation choisie par l'équipe franco-japonaise consiste à réaliser des passes de laminage entrecoupées de traitements thermiques intermédiaires (Figure 4-26). Mais ces recuits étant réalisés dans le haut du domaine ferritique, ils n'induisent pas de transformation de phase. La baisse de dureté conséquente est faible, ce qui implique l'utilisation de taux de réduction par passe modérés pour rester sous la valeur critique des $400H_{V1}$. *A priori*, les recuits de détensionnement n'induisent pas de réelle restauration de la microstructure.

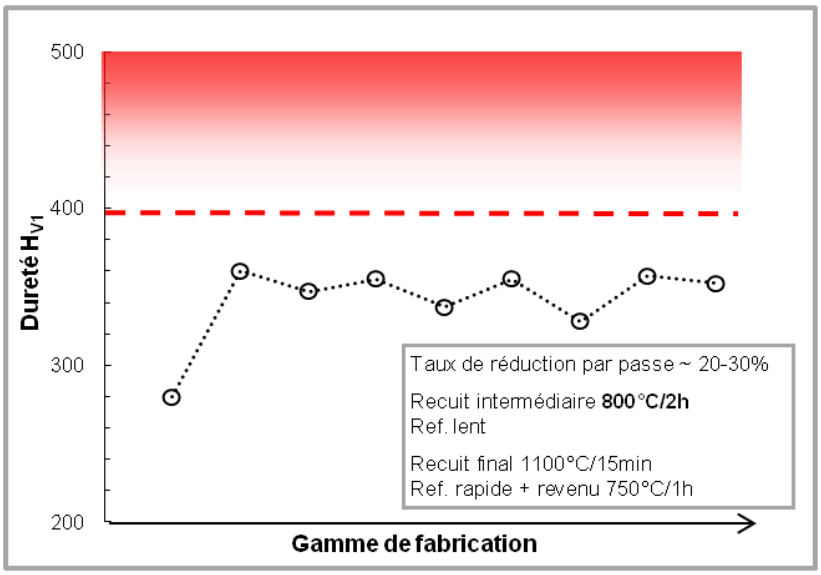


Figure 4-26 : Evolution de la dureté pendant la gamme de laminage d'une nuance ODS martensitique Fe-9Cr-2W [Ukai 2004].

CONFIDENTIEL

4.5.2. Gamme de transformation japonaise JAEA

Les équipes japonaises de JAEA ont continué et approfondi ce travail réalisé dans le cadre de la collaboration avec le CEA. L'approche que les japonais ont choisi de développer consiste à contrôler la microstructure en se servant de la transformation de phase. Ainsi, cette fois-ci la gamme de transformation proposée implique des recuits réalisés dans le domaine austénitique. La baisse de dureté est bien plus importante, ce qui autorise l'utilisation de taux de réduction par passe de laminage plus importants (de l'ordre de 45%). Sur l'ensemble de la gamme, les niveaux de dureté sont plus élevés que sur la gamme précédente (Figure 4-27) [Ukai 2002].

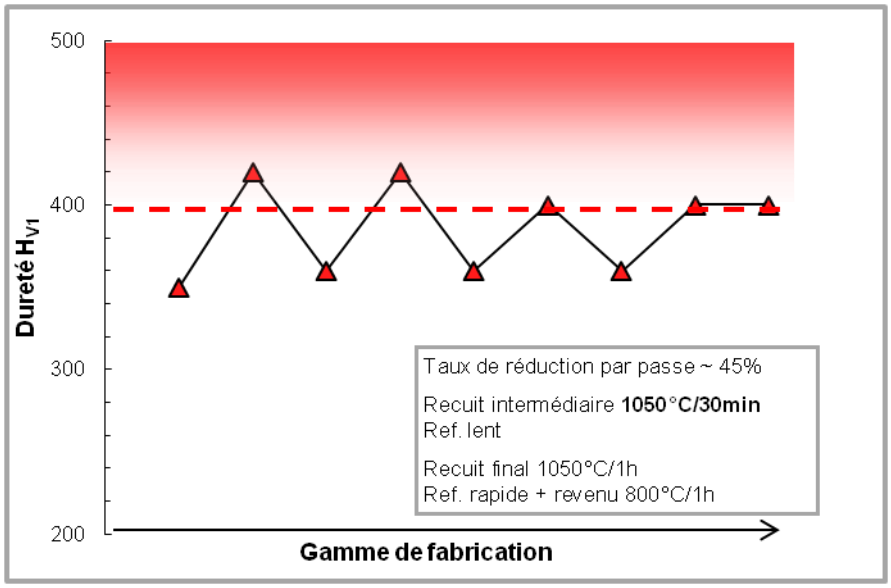


Figure 4-27 : Evolution de la dureté pendant la gamme de laminage de la nuance ODS martensitique japonaise Fe-9Cr-2W [Ukai 2002].

Là encore, la composition chimique de cette nuance ODS martensitique japonaise diffère de celle étudiée au CEA par sa teneur plus forte en tungstène et en nano-renforts (composition nominale Fe-9Cr-2W-0,2Ti-0,35Y_2O_3). Cette nuance est la nuance ODS de référence choisie par les équipes japonaises de JAEA [Inoue 2008].

4.5.2.1. Déformabilité à froid

On peut mettre en avant les similarités observées entre la gamme de référence japonaise et la gamme CEA détaillée au paragraphe 4.3.

1) Les traitements thermiques intermédiaires et finaux sont réalisés dans le domaine austénitique;

2) les tubes sont travaillés à l'état ferritique issu d'un refroidissement lent depuis le domaine austénitique ;

3) les propriétés mécaniques finales sont atteintes par un refroidissement rapide après la dernière austénitisation, de sorte à obtenir un état martensitique revenu, favorable en termes de propriétés mécaniques.

Cependant, on peut noter une différence significative dans les valeurs de dureté du tube au cours de sa transformation. Non seulement, la valeur moyenne des mesures de dureté de la gamme JAEA est

CONFIDENTIEL

plus grande (de l'ordre de 385 H_{V1} contre 340 H_{V1} pour la gamme CEA), mais les points de dureté après les recuits intermédiaires sont systématiquement plus élevés, de plus de 50 H_{V1}, pour la gamme JAEA.

Cette plus faible dureté laisse penser que la nuance CEA présente une meilleure déformabilité à froid, et indique que des taux de réduction plus importants peuvent être utilisés sans risque d'endommagement. Au contraire, il semble que la gamme de transformation JAEA soit une gamme plus critique : une augmentation des taux de réduction impliquerait probablement un endommagement du tube pendant sa mise en forme.

Il convient de noter que le procédé de laminage à pas de pèlerin utilisé par l'équipe japonaise est le procédé de laminage VMR (Vertikaler Massenausgleich Ringwalzei). La sollicitation subie par la matière pendant la gamme de mise en forme diffère légèrement de la sollicitation induite par le laminage HPTR utilisé au CEA. Les possibilités de transformation à froid sont sans doute également différentes [Vanegas 2011] : il est possible que ce procédé de transformation à froid autorise des niveaux de dureté supérieurs à 400 H_{V1} sans induire d'endommagement du tube.

4.5.2.2. Microstructure

Les japonais ont fait le choix de travailler une structure biphasée ferrito-austénitique, en conservant la ferrite-δ issue du filage à haute température. Cela implique une mise en forme à froid plus critique, puisque même un traitement thermique d'austénitisation ne permettra pas une restauration totale de la microstructure. La ferrite-δ résiduelle, présente à haute température, gardera au refroidissement la trace de l'écrouissage induit par la mise en forme.

La présence de cette phase ferritique écrouie est aussi accompagnée d'une répartition inhomogène du titane, qui se concentre dans la phase ferritique. La présence du titane provoque un affinement des nano-phases au sein des îlots de ferrite-δ, et donc une hétérogénéité de la nanostructure (Figure 4-28) [Ohtsuka 2004]-[Inoue 2007].

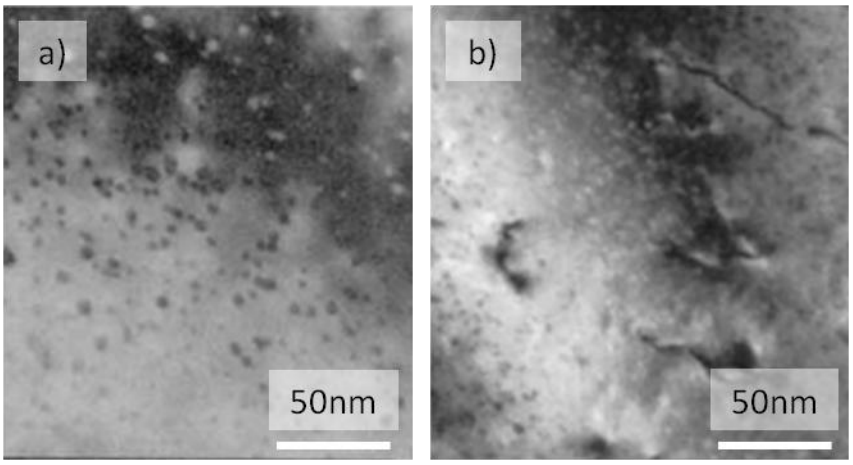


Figure 4-28 : Répartition des nano-renforts en fonction de l'état métallurgique de la nuance ODS JAEA Fe-9Cr-2W : a) 100% martensitique, b) martensite et ferrite-δ résiduelle (précipitation plus fine et plus dense) [Ohtsuka 2004].

Cependant, les équipes japonaises insistent sur le fait que c'est justement la combinaison d'une fraction de ferrite dans une structure martensitique qui permet d'avoir les meilleurs résultats de

CONFIDENTIEL

résistance au fluage. Sans avancer d'explication détaillée, ils considèrent les îlots de ferrite-δ comme des éléments durcissant au sein d'une matrice plus ductile [Ohtsuka 2004].

4.5.3. Propriétés mécaniques

4.5.3.1. Tubes ODS martensitiques

Les propriétés mécaniques du tube ODS Fe-9Cr-1W de référence (*code SRMA J95-M3*) sont comparées en termes de résistance maximale et d'allongement uniformément réparti aux tubes ODS martensitiques CEA/JNC et JAEA (Figure 4-29).

La comparaison avec les résultats du tube ODS CEA/JNC issu de la collaboration franco-japonaise indique que le tube CEA optimisé au cours de ce travail de thèse (*code SRMA J95-M3*) présente des résistances mécaniques supérieures pour toute la gamme de température, avec près de 1200 MPa à température ambiante contre 1000 MPa pour le tube CEA/JNC, et plus de 350 MPa à 700°C pour le tube J95-M3 contre tout juste 300 MPa. La comparaison avec les résultats du tube ODS issu de la gamme de référence JAEA indique que le tube CEA optimisé (*code SRMA J95-M3*) présente des résistances mécaniques tout à fait similaires pour toute la gamme de température.

Pour les deux tubes CEA et CEA/JNC, on n'observe pas d'anisotropie entre les valeurs de résistances mécaniques dans les deux directions de sollicitation longitudinale et orthoradiale (*cf.* annexe 10). Pour la nuance JAEA, seule la direction de sollicitation longitudinale est disponible: on ne peut donc pas discuter de l'anisotropie.

L'évolution des valeurs d'allongements répartis avec la température est comparable jusqu'à 400°C-500°C pour les trois tubes ODS, avec un creux de ductilité entre 200°C et 600°C, en fonction de la nuance considérée. Les valeurs des allongements répartis sont similaires à basse température, puis la ductilité du tube JAEA devient bien supérieure à haute température, avec près de 8% d'allongement entre 600°C et 700°C, contre 2 à 5% pour les deux autres tubes ODS.

Vis-à-vis du cahier des charges, les résistances mécaniques du tube CEA/JNC sont relativement modérées avec près de 400 MPa à 650°C. Les résistances mécaniques des tubes CEA et JAEA sont quant à elles tout à fait satisfaisantes, avec plus de 500 MPa à 650°C pour les deux tubes ODS martensitiques.

CONFIDENTIEL

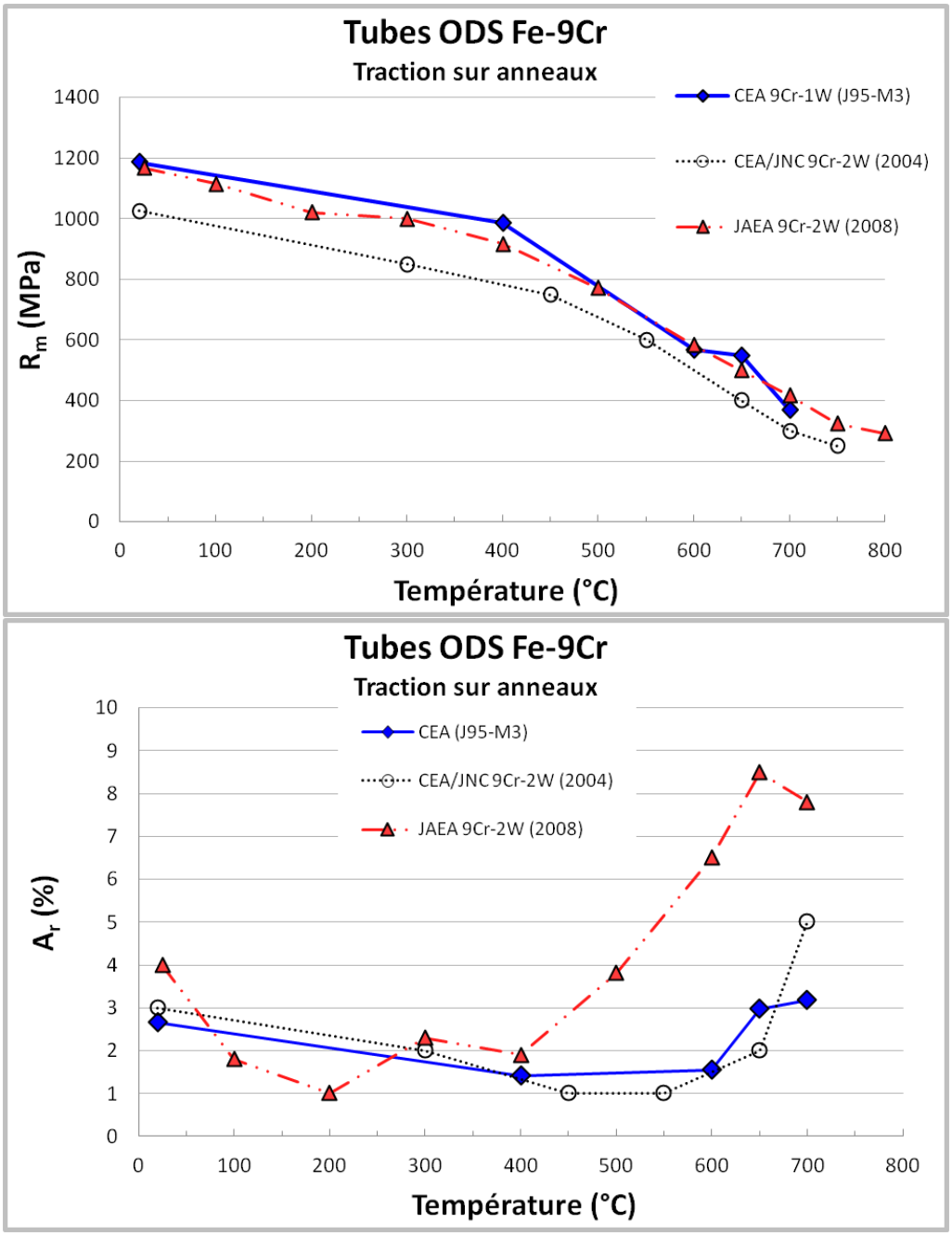


Figure 4-29 : Comparaison des propriétés en traction orthoradiale pour les tubes ODS martensitiques CEA Fe-9Cr-1W code SRMA J95-M3 (courbe bleue), CEA/JNC Fe-9Cr-2W [Ukai 2004] (courbe noire), et JAEA Fe-9Cr-2W [Inoue 2008] (courbe rouge).

Le travail d'optimisation de la gamme de transformation réalisé sur la nuance ODS martensitique CEA permet d'obtenir des propriétés mécaniques, au moins en traction, **similaires** à celles des **meilleures nuances de la littérature**.

CONFIDENTIEL

4.5.3.2. Barres ODS

Il est intéressant de comparer le comportement en traction du tube optimisé à celui des barres ODS caractérisées au CEA. La comparaison du tube avec la barre ODS Fe-9Cr-1W permet de discuter de l'évolution du comportement mécanique après mise en forme à froid. La comparaison du tube avec la barre ODS Fe-14Cr-1W permet simplement de confronter les résultats mécaniques du tube optimisé avec une des meilleures nuances de la littérature (Figure 4-30). L'ensemble des comparaisons est détaillé en annexe 11.

Par rapport à l'**état initial** représenté par la barre ODS Fe-9Cr-1W (*code SRMA J24*), le tube J95-M3 présente des résistances en traction améliorées à haute température. Les résistances remarquables du tube (400 MPa à 650°C) sont bien supérieures à celles de la barre (de l'ordre de 300 MPa à 650°C). A température ambiante, les résultats sont similaires autant en termes de résistances mécaniques (autour de 1200 MPa pour le tube comme pour la barre), qu'en termes d'allongement à rupture (de l'ordre de 4%). Par contre, la barre présente une ductilité bien supérieure à haute température : jusqu'à 14% d'allongement, contre 3% à 5% pour le tube.

Les propriétés mécaniques du tube ODS martensitique optimisé sont similaires à celles de la barre ODS ferritique développée au CEA (*code SRMA J05*), qui présente un des meilleurs compromis entre résistance et ductilité. Pour toute la gamme de température testée, les résistances mécaniques sont comparables entre la **barre ODS ferritique** et le **tube ODS martensitique**. La ductilité du tube est moindre à basse température, mais devient supérieure à celle de la barre à partir de 600°C.

CONFIDENTIEL

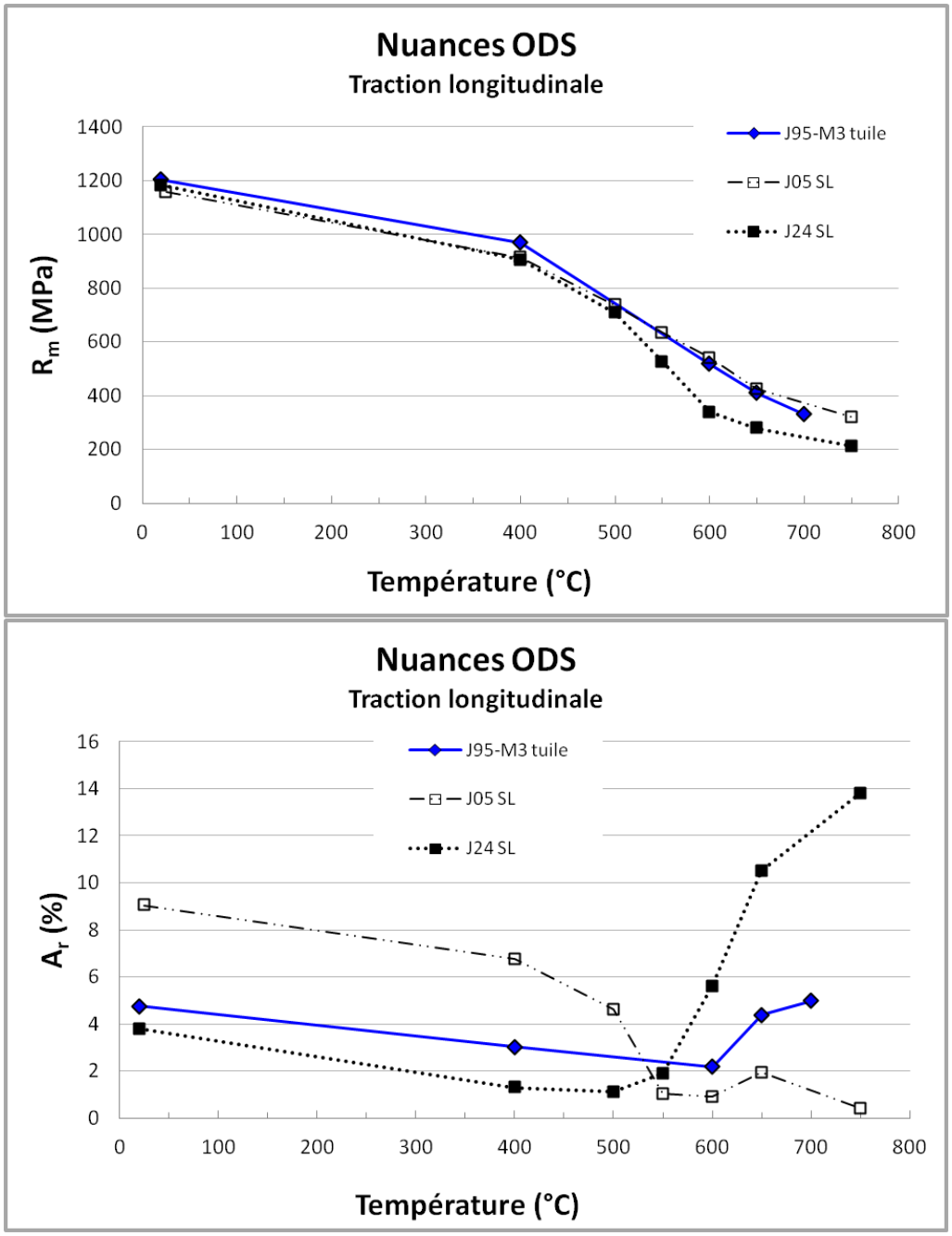


Figure 4-30 : Comparaison des résistances en traction longitudinale pour le tubes ODS martensitique CEA Fe-9Cr-1W code SRMA J95-M3 (courbe bleue), la barre ODS CEA Fe-9Cr-1W code SRMA J24 (rectangles noirs), et la barre ODS CEA Fe-14Cr-1W code SRMA J05 (rectangles vides).

4.5.4. Synthèse des résultats obtenus sur le tube ODS martensitique CEA

Le travail mené sur la nuance ODS martensitique CEA a permis une bonne compréhension des relations entre la mise en forme à froid, la microstructure et les propriétés mécaniques du tube final. Le choix d'une nuance chimique simplifiée a permis de mettre en place une **gamme robuste** permettant d'obtenir des tubes dont les **résistances mécaniques à chaud** sont très satisfaisantes et **similaires à celles des meilleures nuances de la littérature**.

Ces premiers résultats sont très satisfaisants, avec la mise en œuvre d'une gamme de référence. L'évaluation de l'ensemble des propriétés mécaniques des tubes finis est cependant nécessaire pour

CONFIDENTIEL

valider cette gamme de fabrication. Le comportement en fluage, la ténacité, le comportement sous irradiation et après vieillissement thermique des tubes ODS doivent être examinés.

4.6. Evolution des gammes et de la composition chimique du matériau

A partir de cette première gamme de mise en forme à froid de référence, différentes réflexions peuvent être conduites pour proposer des solutions d'amélioration, mais aussi pour faire évoluer la chimie du matériau. Trois grands axes d'améliorations apparaissent :

1) **Augmenter la déformabilité du matériau** pour faciliter la mise en forme à froid à l'échelle laboratoire mais aussi dans la perspective d'une industrialisation du procédé.
2) **Améliorer si nécessaire les propriétés de fluage**. Elles n'ont pas pu être testées dans le cadre de ce travail et si elles s'avéraient être en deçà des attentes, différentes optimisations sont envisageables.
3) **Modifier la composition chimique de la nuance**. Dans ce cas il ne s'agit pas de chercher à optimiser la fabricabilité du matériau mais de tirer avantage des bons résultats obtenus pour envisager de nouvelles nuances avec une résistance à la corrosion améliorée. En effet, sur la base de la gamme de référence définie, des variations de compositions chimiques avec une augmentation de la teneur en chrome sont envisageables en tenant compte de la spécificité de la métallurgie des ODS.

La Figure 4-31 présente les différentes voies analysées.

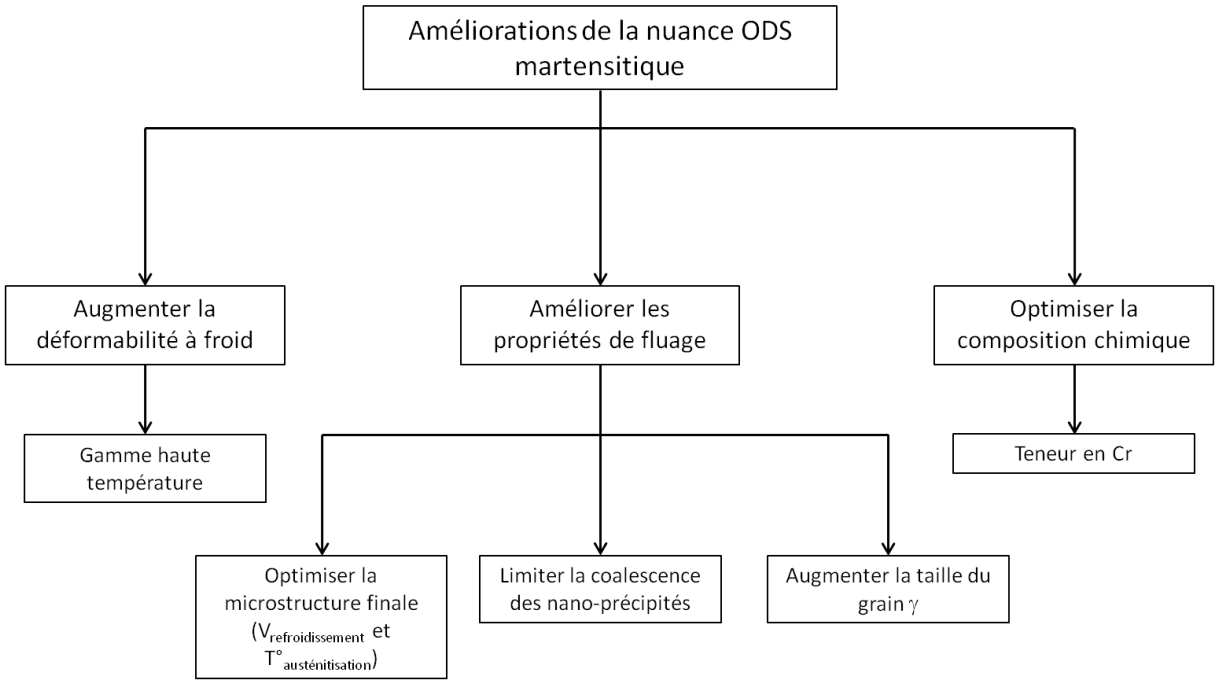


Figure 4-31 : Schéma des options d'améliorations de la nuance ODS martensitique.

4.6.1. Augmentation de la déformabilité à froid : gamme haute température

Dans le but de tester une alternative à la gamme de mise en forme de référence, une gamme dite haute température a été réalisée, l'objectif étant d'augmenter la déformabilité à froid dans la perspective de la mise en œuvre d'une transformation plus sévère.

CONFIDENTIEL

L'étape de consolidation à chaud diffère légèrement puisque pour cette gamme haute température, le choix s'est porté sur un filage sur aiguille, permettant d'obtenir à l'issue du filage une ébauche tubulaire. Le rapport de filage est plus important (filière de 23 mm de diamètre et rapport de filage de 17/1). L'ébauche n'a pas besoin d'être forée et seule la gaine externe en acier doux est éliminée lors du décapage chimique. Tout comme pour la gamme précédente, l'ébauche tubulaire obtenue est redressée et ses dimensions sont affinées par un dernier usinage de finition.

La gamme de transformation est composée de neuf passes de laminage à un taux de réduction par passe de l'ordre de 20% (Figure 4-32). Grâce au recuit initial, réalisé à 1250°C pendant 30 minutes et suivi d'un refroidissement lent (0,05°C/s), la dureté de l'ébauche tubulaire est faible, de l'ordre de 250 H_{V1}. Cette chute de dureté est vraisemblablement induite à la fois par une croissance des grains et par une coalescence importante des nano-précipités pendant le recuit à haute température. Ce niveau de dureté implique une déformabilité à froid augmentée par rapport à la gamme de référence (niveau de dureté initial autour de 300 H_{V1}). Les trois premières passes de laminage sont réalisées sans aucun traitement thermique de détensionnement (taux de réduction cumulé ~ 40%). Un recuit intermédiaire est réalisé à haute température (1200°C pendant 1h), puis le laminage est mené jusqu'à géométrie finale en six passes sans aucun autre recuit de restauration (taux de réduction cumulé de l'ordre de 60%). Tout au long de la gamme, le niveau de dureté reste faible, compris entre 250H_{V1} et 320H_{V1}.

Le détail des taux de réduction par passes, ainsi qu'un schéma de la gamme de transformation sont disponibles en annexe 12.

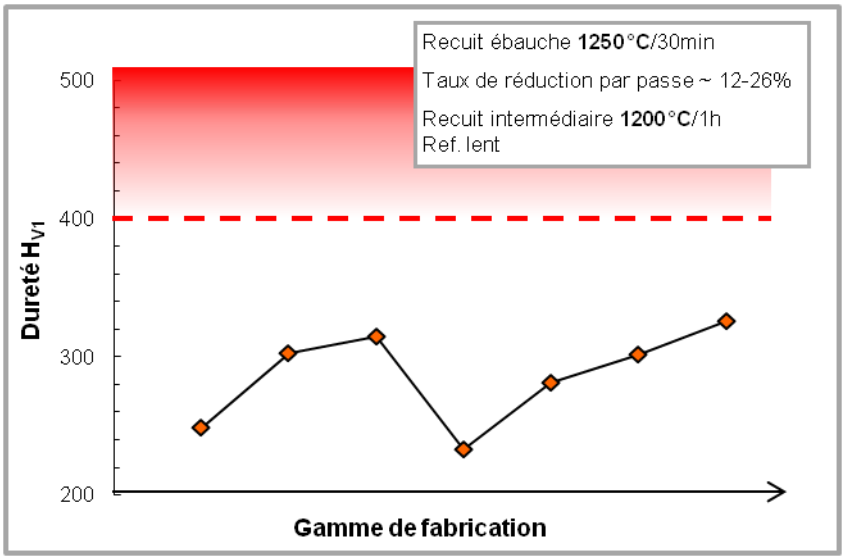


Figure 4-32 : Evolution de la dureté au cours de la gamme de laminage haute température de la nuance ODS martensitique Fe-9Cr-1W (code SRMA J35).

L'évolution morphologique de la microstructure au cours de la gamme de transformation est illustrée par des cartographies EBSD réalisées sur des échantillons prélevés à différentes étapes de la gamme. A l'issue du recuit initial, l'ébauche tubulaire est constituée de grains équiaxes dont le diamètre est compris entre 5 et 10 µm. La texture cristallographique induite par le procédé de filage est éliminée par le passage en phase austénitique (Figure 4-33).

CONFIDENTIEL

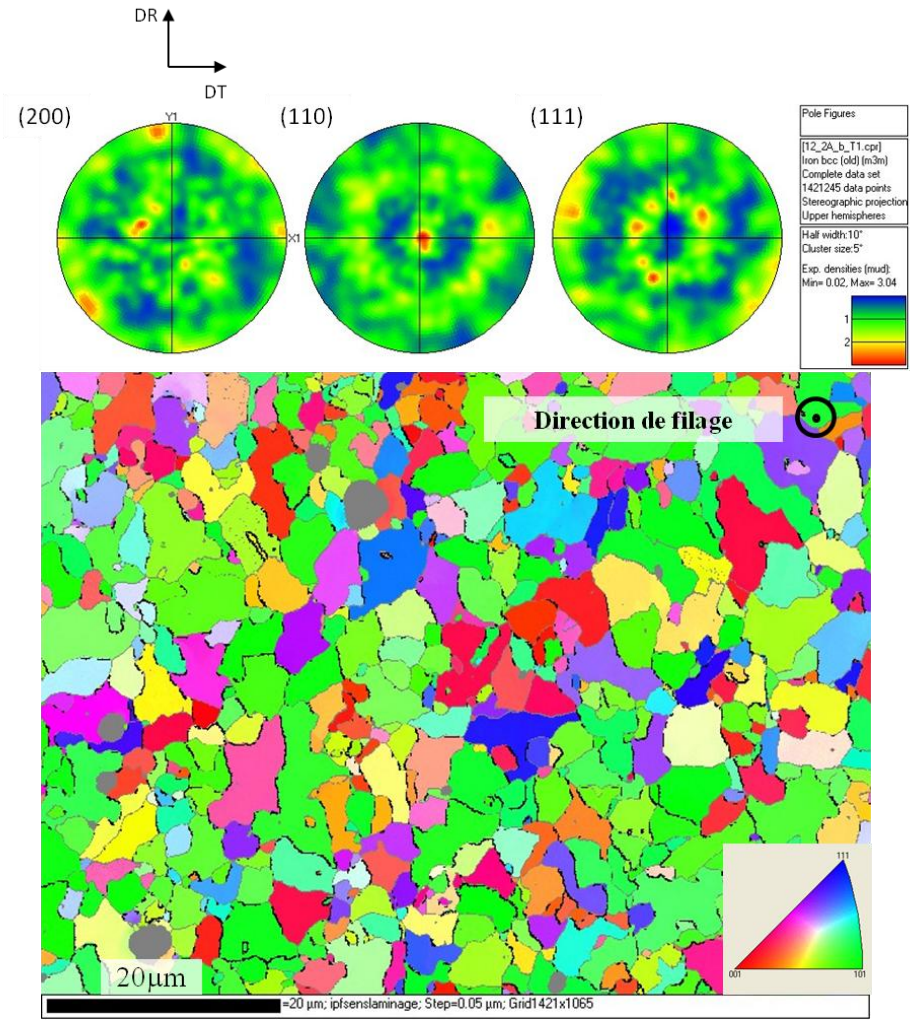


Figure 4-33 : Figures de pôle directes et cartographies EBSD (coupe transversale) de l'ébauche tubulaire ODS Fe-9Cr-1W après un recuit à 1250°C/30min.

Un échantillon de tube brut de laminage est prélevé après un taux de réduction cumulé de l'ordre de 40%. La cartographie EBSD indique que la microstructure est composée de grains fins et allongés dans le sens du laminage, de quelques microns d'épaisseur contre une dizaine de microns de long (Figure 4-34).

CONFIDENTIEL

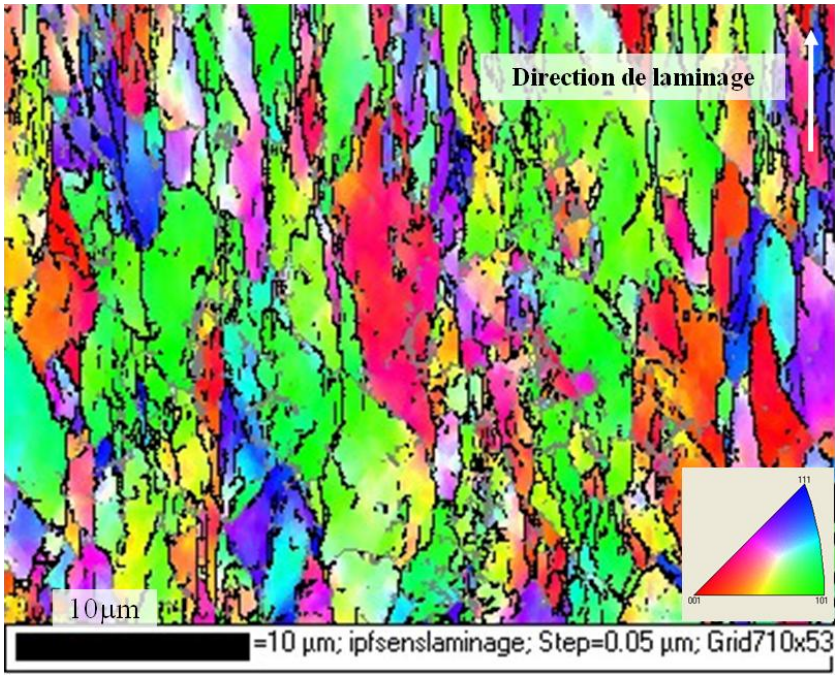


Figure 4-34 : Cartographie EBSD (coupe longitudinale) du tube ODS Fe- 9Cr-1W après environ 40% de taux de réduction cumulé (gamme haute température).

Le recuit de détensionnement réalisé à haute température (1200°C/1h) permet d'éliminer cette morphologie : les grains fins et allongés sont remplacés par à une microstructure équiaxe similaire à celle de l'ébauche tubulaire (Figure 4-35).

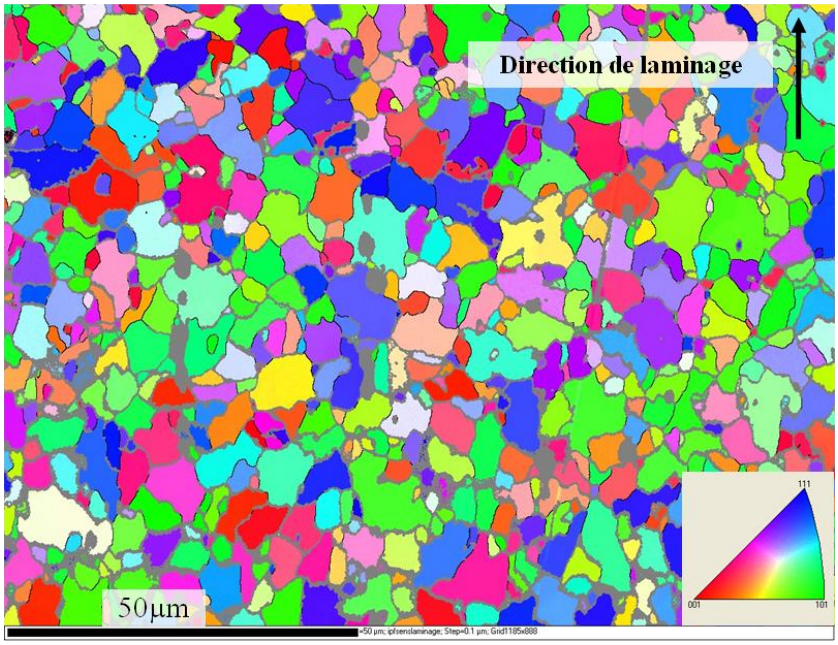


Figure 4-35 : Cartographie EBSD (coupe longitudinale) du tube ODS Fe-9Cr-1W après 40% de taux de réduction cumulé et recuit à 1200°C/1h (gamme haute température).

CONFIDENTIEL

Caractérisation microstructurale du tube fini :

Après la dernière passe de laminage, le niveau de dureté est très bas : de l'ordre de 320 H_{V1}. Le recuit final consiste donc en un simple revenu à 750°C pendant 1h, de sorte à conserver un niveau de dureté suffisant et des résistances mécaniques acceptables. L'état métallurgique du tube final est un état ferritique écroui revenu.

La cartographie EBSD obtenue sur le tube final (*code SRMA J35*) présente une texture cristallographique locale de type fibre-α héritée du laminage. Les figures de pôles indiquent des renforcements ponctuels de la texture générale {111} <110>. Contrairement à la gamme de référence, le tube final présente une texture morphologique prononcée après le traitement thermique final. La microstructure est constituée de grains fins, allongés dans le sens du laminage, et dont la taille est de l'ordre de 2 à 5 µm de large contre plus de 10 µm de long (Figure 4-36).

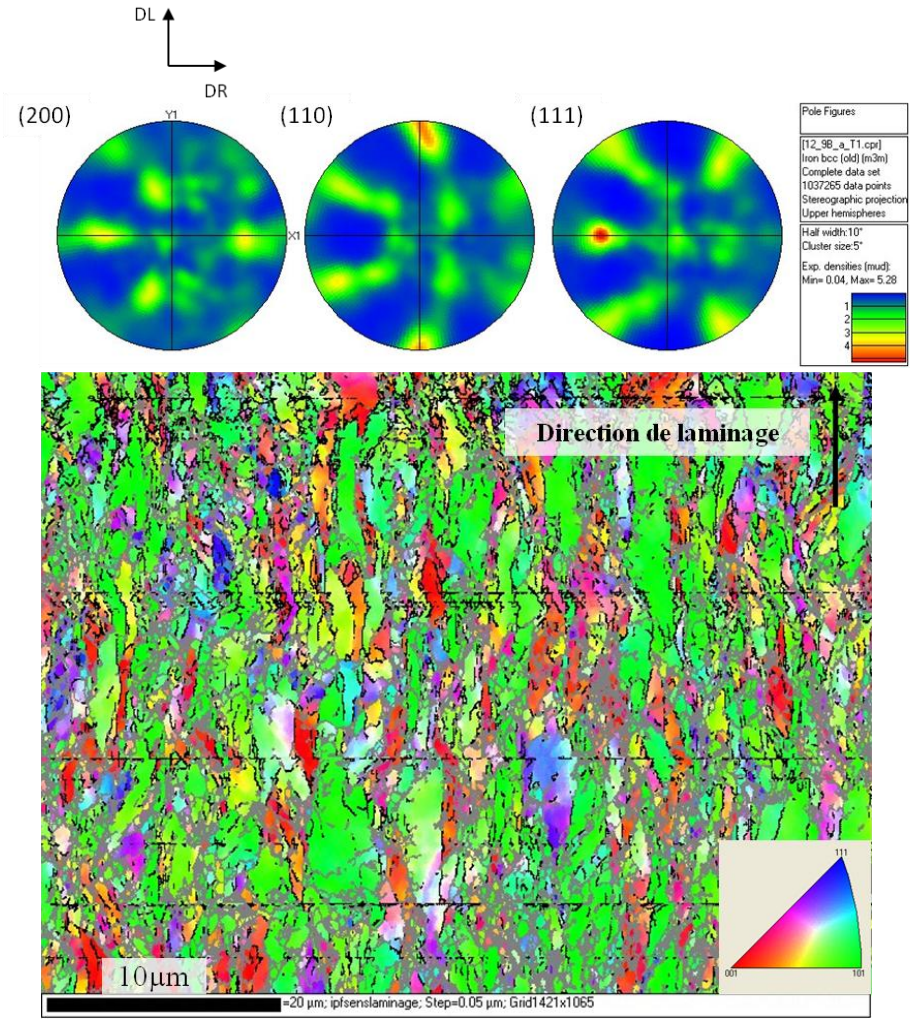


Figure 4-36 : Cartographie EBSD (coupe longitudinale) du tube ODS Fe-9Cr-1W final après 60% de taux de réduction cumulé et un revenu à 750°C/1h (code SRMA J35).

Une analyse de la microstructure finale a été réalisée au Microscope Electronique en Transmission (MET). Les clichés MET montrent la présence de grains ferritiques écrouis, fins et allongés dans la direction du laminage. La répartition des nano-renforts semble homogène (Figure 4-37).

CONFIDENTIEL

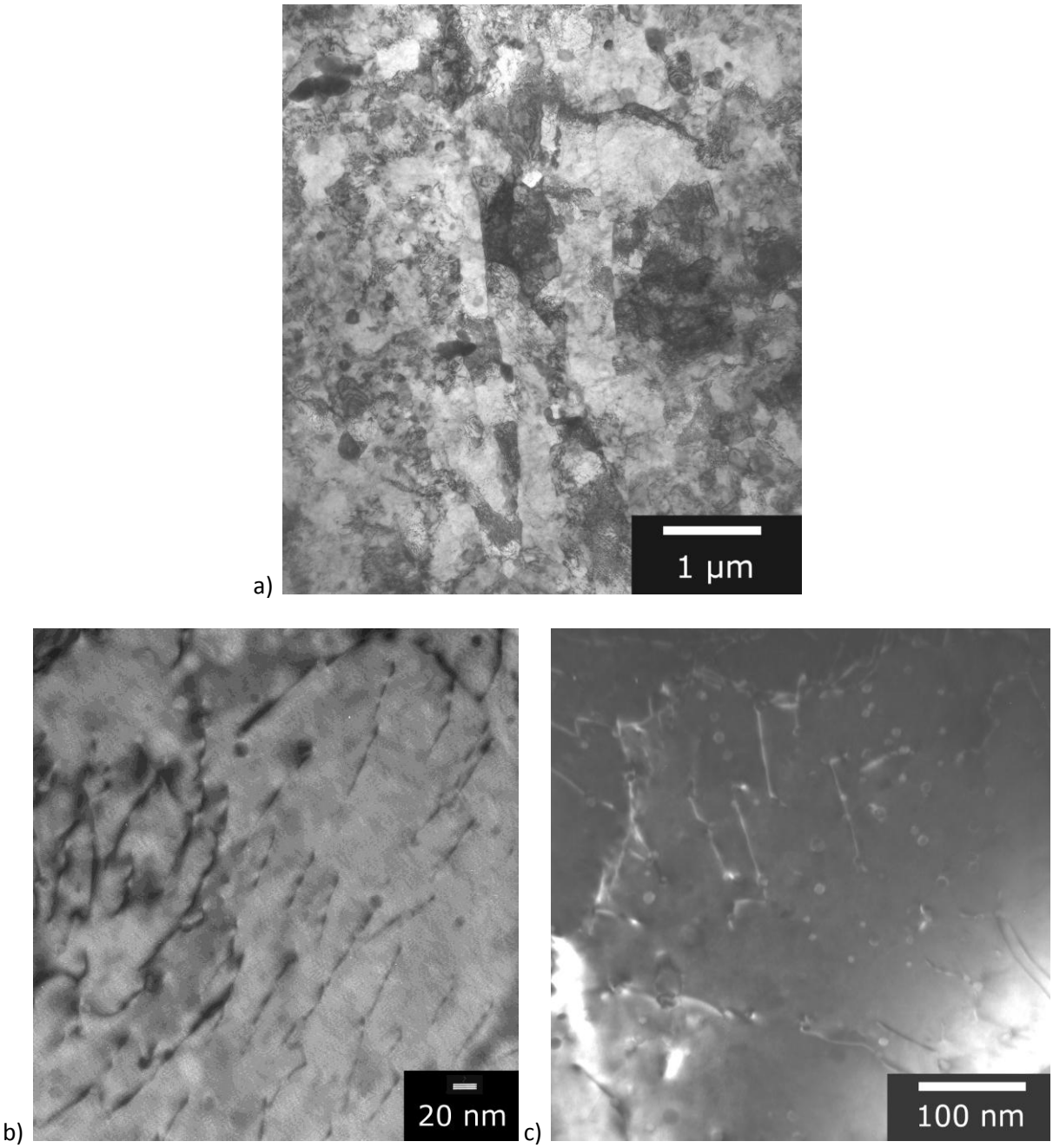


Figure 4-37 : Clichés MET (coupes longitudinales) du tube fini ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA J35) : a) microstructure générale, morphologie des grains ferritiques écrouis, b) dislocations et c) nano-précipités

La chute de dureté induite par le recuit haute température de l'ébauche tubulaire est sans doute liée à une évolution de la taille des nano-particules renforçant la matrice : c'est l'objet de l'analyse réalisée en Diffusion des Neutrons aux Petits Angles. La Figure 4-38 présente la distribution de la taille des nano-renforts pour la barre ODS Fe-9Cr-1W extrudée (*code SRMA J24*), le tube ODS Fe-9Cr-1W de référence (*code SRMA J95-M3*) et le tube fini ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme haute température (*code SRMA J35*). D'un point de vue microstructural, la barre extrudée peut être assimilée à l'ébauche tubulaire en début de gamme, avant le recuit initial à haute température.

CONFIDENTIEL

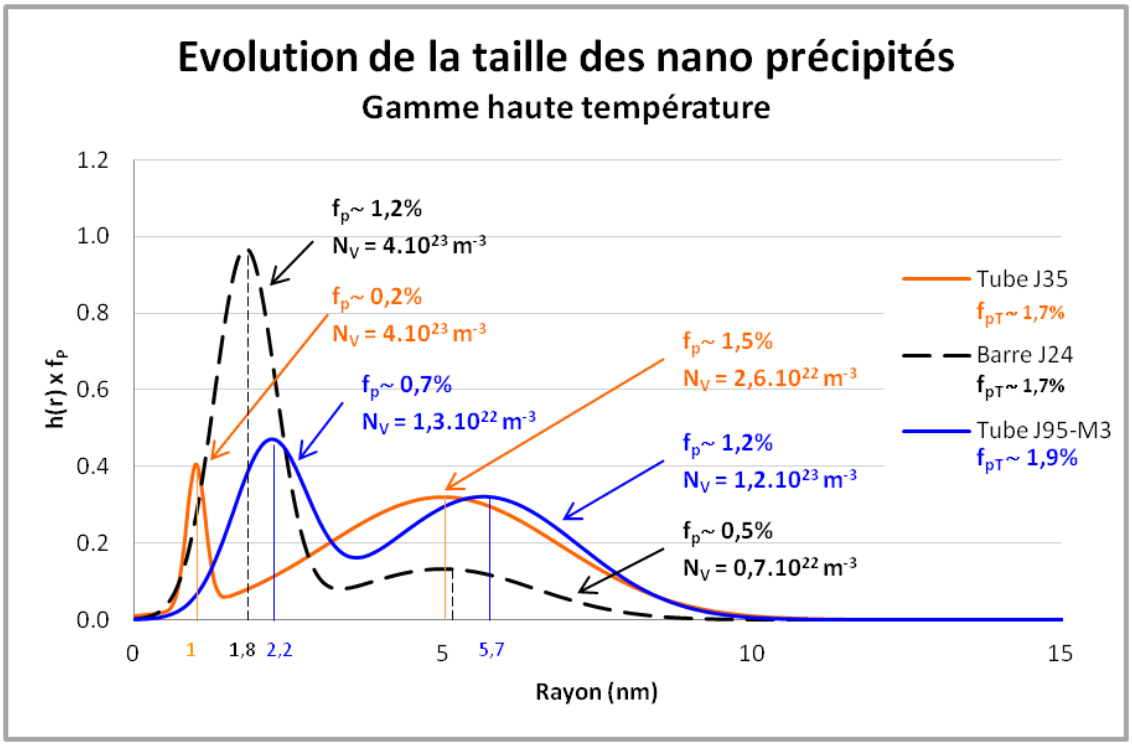


Figure 4-38 : Distribution de taille des nano-renforts dans la barre ODS Fe-9Cr-1W extrudée (code SRMA J24, courbe noire) et le tube fini ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA J35, courbe orange)

Comme détaillé précédemment, les résultats de DNPA indiquent une population bimodale pour la barre ODS extrudée J24 (r_1 ~ 1,8 nm et r_2 ~ 5 nm) et pour le tube ODS de référence (r_1 ~2,2 nm et r_2 ~ 5,7 nm). De la même manière, le tube fini J35 issu de la gamme haute température est caractérisé par une population bimodale, avec un petit rayon moyen r_1 de 1 nm et un grand rayon moyen r_2 de 5 nm.

La grande différence réside dans la fraction volumique de précipités pour chacune de ces populations : pour la barre extrudée, la fraction volumique est de l'ordre de 1,2% pour les précipités les plus fins, contre 0,5% pour les précipités les plus gros. La majorité des nano-précipités détectés ont donc un rayon autour de 2 nm. Au contraire, dans les deux tubes, la fraction volumique des gros précipités est plus importante que celle des plus fins. Cependant, pour le tube J95-M3, la proportion entre les gros précipités et les petits est respectivement de 60% contre 40%, alors que la coalescence est bien plus marquée dans le tube J35 avec près de 90% des nano-précipités qui ont un rayon autour de 5 nm.

Les traitements thermiques à très haute température subis par le tube J35 au cours de la gamme ont entraîné une coalescence significative des nano-précipités. L'augmentation en taille est encore plus marquée pour le tube J35 que pour le tube J95-M3 issu de la gamme de référence, qui présente encore près de 40% des précipités dont le rayon est de l'ordre de 2 nm.

CONFIDENTIEL

Caractérisation mécanique du tube fini :

Le Tableau 4-6 présente l'ensemble des grandeurs caractéristiques obtenues pour les deux directions de sollicitation et toutes les températures variant de 20°C à 700°C. Les courbes de traction obtenues sont présentées sur la Figure 4-39.

Matériau	T (°C)	$R_{0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_r (%)	A_t (%)
Tube J35 Tuiles	20	830	964	6,5	13,3
	600	371	398	1,6	15,0
	650	229	267	3,4	11,1
	700	196	216	5,7	25,9
Tube J35 Anneaux	20	864	950	3,6	7.6
	600	301	456	3.5	9.5
	650	257	315	3.2	6.4
	700	206	259	4.4	9.8

Tableau 4-6: Résultats de traction du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA J35).

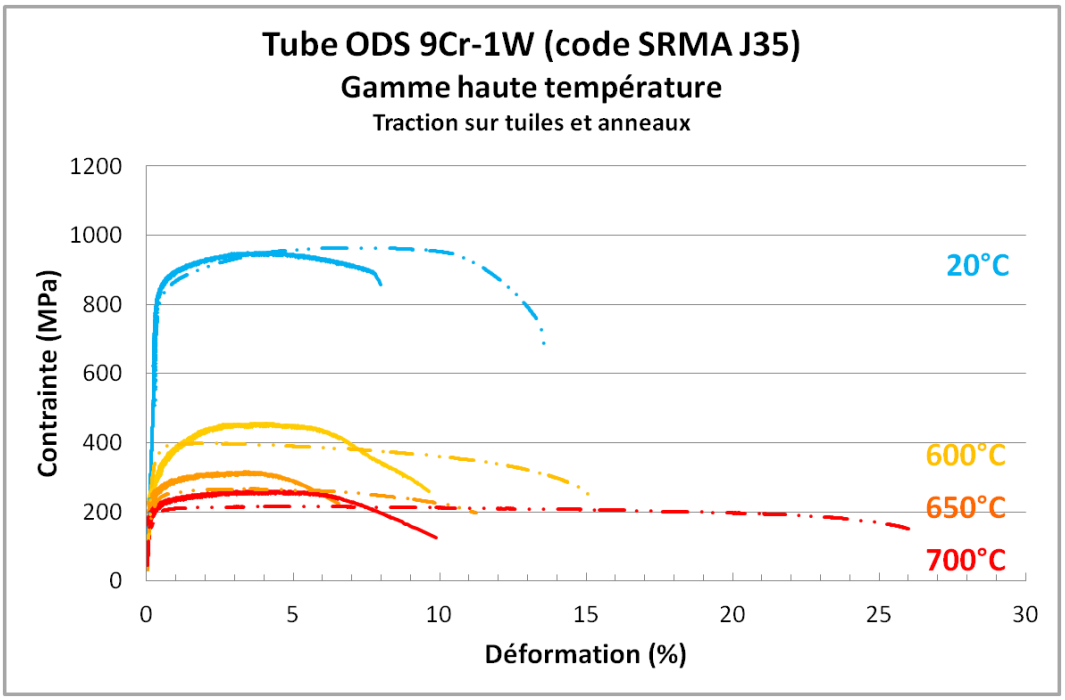


Figure 4-39 : Courbes de traction longitudinale (pointillés) et orthoradiale (ligne pleine) du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA J35).

Pour les deux directions de sollicitations, les résistances mécaniques du tube J35 sont similaires. Cependant, elles sont bien plus faibles que celles du tube de référence J95-M3, pour toutes les températures testées, avec seulement 300 MPa contre 500 MPa à 650°C. Les valeurs d'allongement total sont plus importantes dans la direction longitudinale, surtout lorsque la température augmente.

CONFIDENTIEL

L'analyse des faciès de rupture indique une rupture ductile à cupules pour toutes les températures. Sur les éprouvettes anneaux, on retrouve un faciès fibré avec des cupules allongées dans la direction du laminage (Figure 4-40 et Figure 4-41). Au contraire, sur les tuiles, les cupules sont équiaxes (Figure 4-42 et Figure 4-43). De plus, on remarque quelques fissures secondaires sur l'éprouvettes tuile testée à 20°C (Figure 4-42).

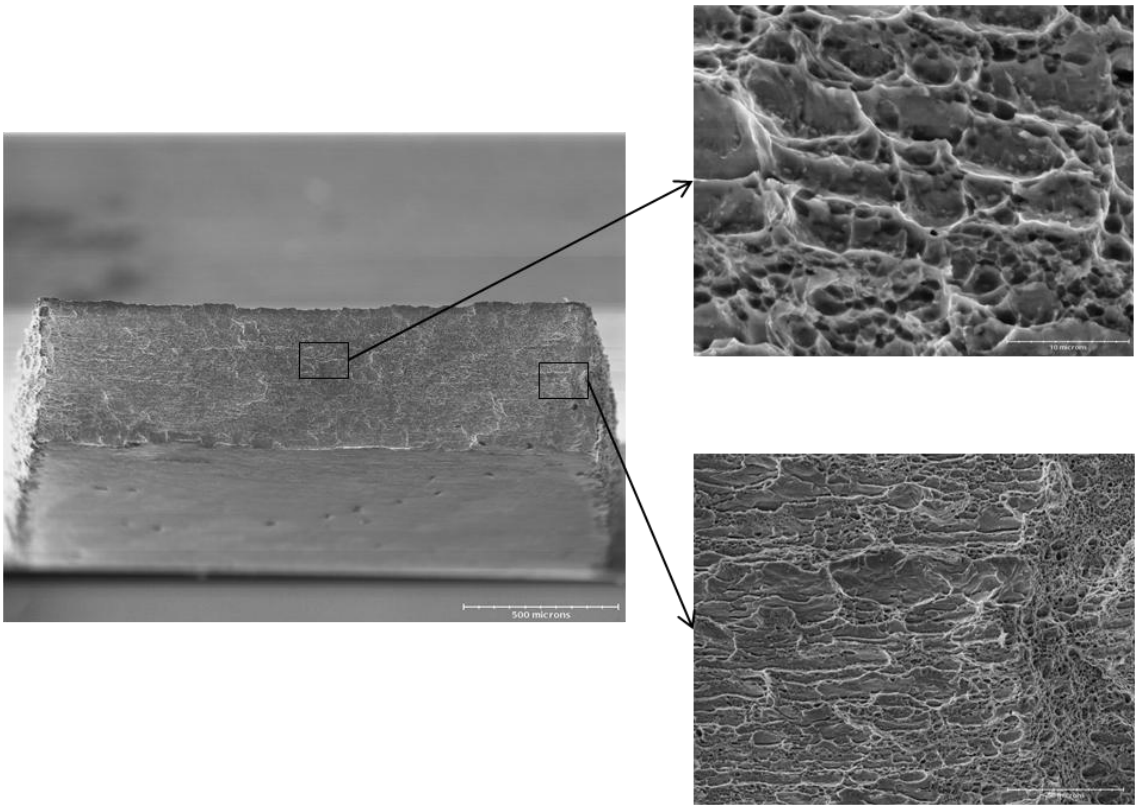


Figure 4-40 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA J35) : essai de traction sur anneau à 20°C (cupules allongées).

CONFIDENTIEL

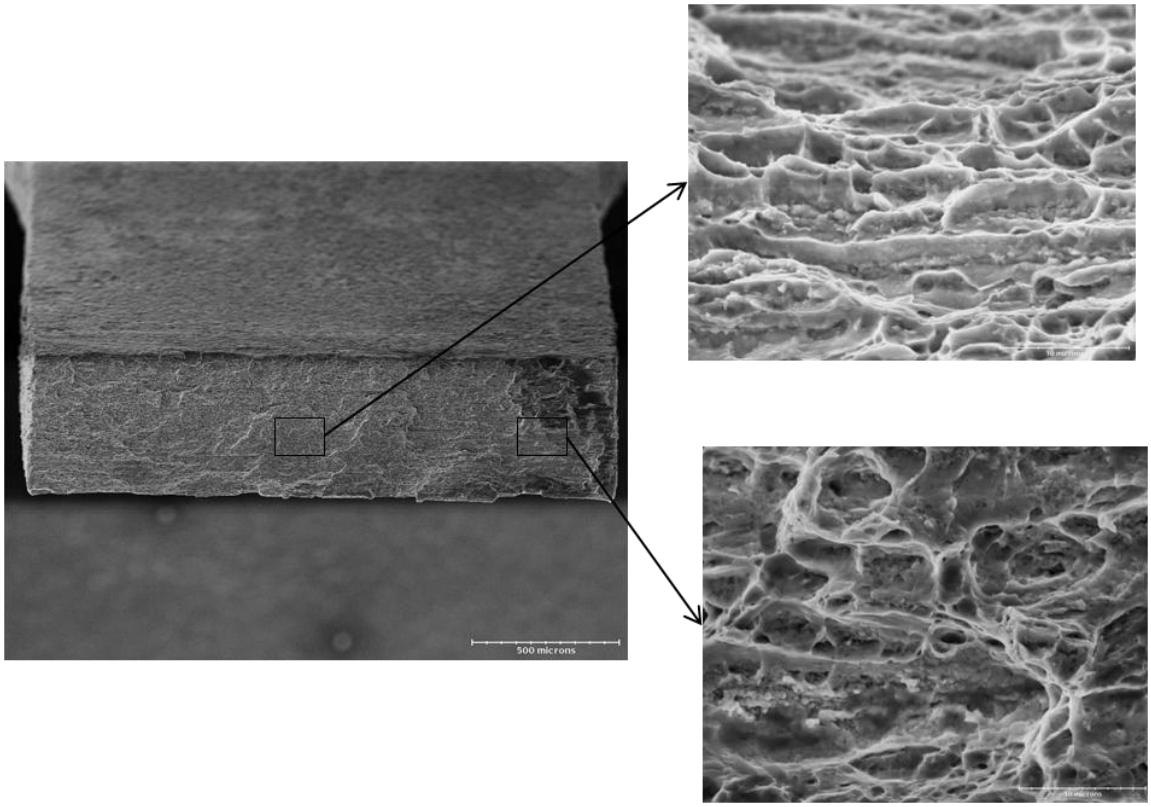


Figure 4-41 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA J35) : essai de traction sur anneau à 650°C (cupules allongées).

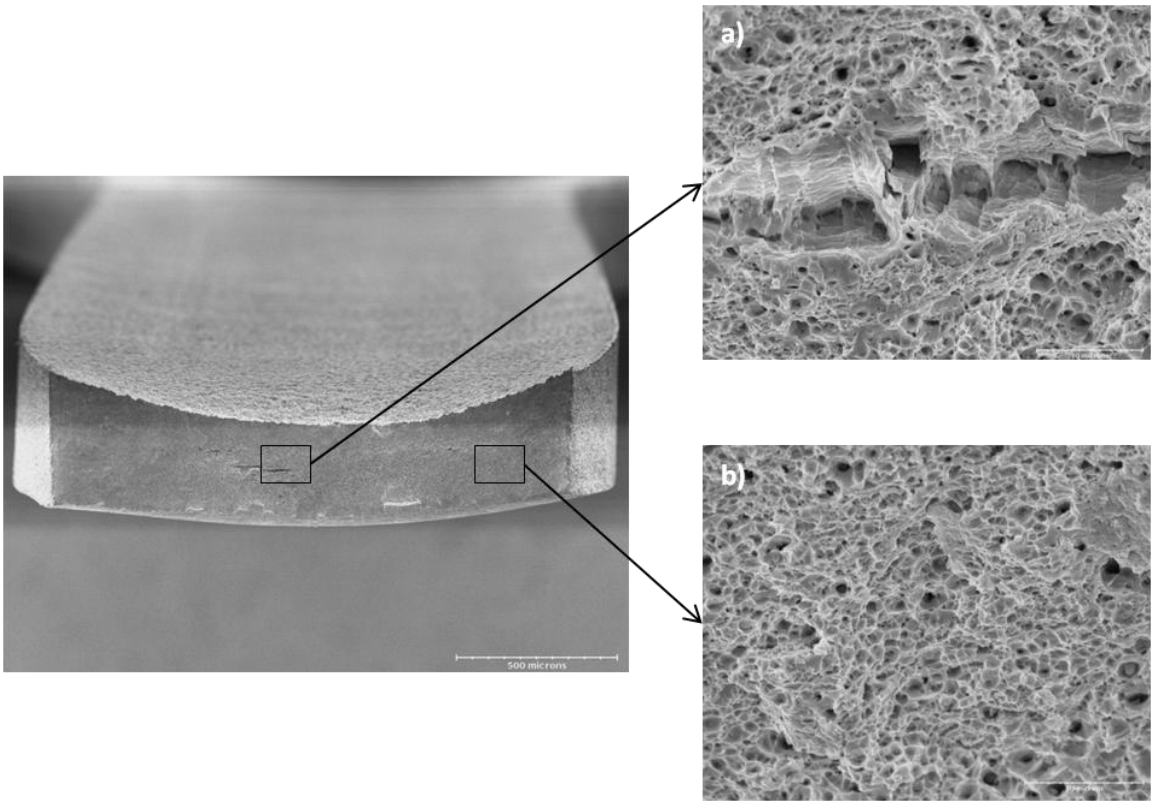


Figure 4-42 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA J35) : essai de traction sur tuile à 20°C (a) fissure secondaire, et b) cupules équiaxes).

CONFIDENTIEL

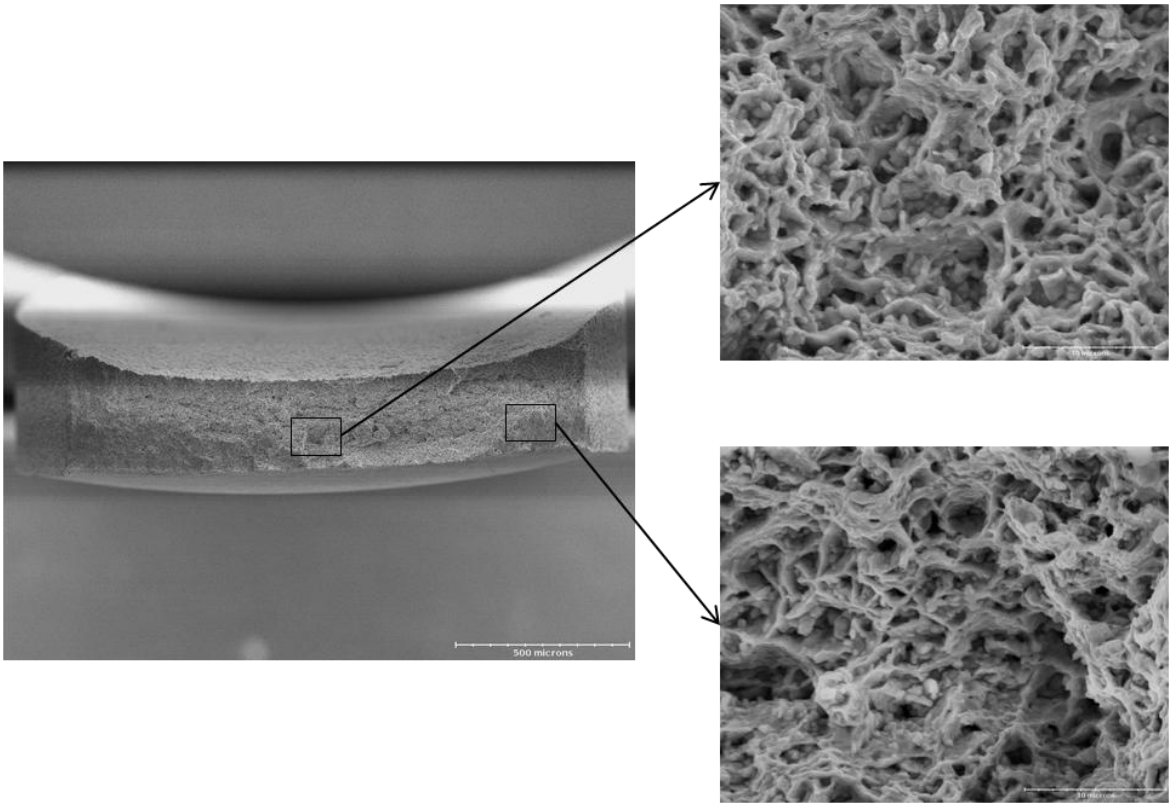


Figure 4-43 : Faciès de rupture du tube final ODS Fe-9Cr-1W issu de la gamme haute température (code SRMA J35) : essai de traction sur tuile à 650°C (cupules équiaxes).

D'un point de vue mise en forme à froid, la gamme haute température paraît satisfaisante. Par contre, les propriétés mécaniques finales ne sont pas optimisées. La pertinence de cette gamme doit être discutée, notamment si le gain au niveau des propriétés en fluage est significatif. Dans tous les cas, cette gamme n'est **pas suffisamment aboutie** pour être satisfaisante en l'état et devra être améliorée si l'étude de cette alternative dite haute température est poursuivie.

Deux axes d'améliorations distincts sont envisageables : jouer sur les taux de réduction ; et optimiser les traitements thermiques, c'est-à-dire à la fois les températures de recuit, les temps de maintien, et leur positionnement au cours de la gamme de laminage. Quelques propositions sont développées ci-dessous.

Dans le but d'améliorer la résistance mécanique du tube final, on peut augmenter les taux de réduction subis par le tube au cours de la transformation à froid. Dans la gamme présentée précédemment, les niveaux d'écrouissage sont relativement faibles (de l'ordre de 20% de réduction de section par passe) et la dureté du tube reste largement en-dessous de la valeur critique puisqu'elle ne dépasse jamais $350H_{V1}$ (Figure 4-32). Il est donc possible d'augmenter considérablement les taux de réduction sans risque d'endommagement, et d'obtenir un tube fini plus écroui, dont le niveau de dureté sera augmenté et qui présentera une résistance en traction améliorée. On peut aussi envisager une gamme dans laquelle le recuit haute température de l'ébauche est conservé, mais sans aucun recuit de détensionnement intermédiaire. Le tube fini présentera un taux de réduction cumulé considérable, ce qui, là encore, aura pour effet d'augmenter son niveau de dureté, et donc d'améliorer sa résistance en traction.

CONFIDENTIEL

Dans le but de s'affranchir de l'anisotropie microstructurale, le traitement thermique final peut être réalisé dans le domaine austénitique. De plus, si ce recuit est suivi d'une trempe et d'un revenu permettant d'obtenir une microstructure finale martensitique revenue, le tube présentera des propriétés mécaniques plus favorables que l'état ferritique écroui revenu. Le point clé pour valider ou non cette option d'amélioration est de déterminer l'influence de la précipitation sur un état martensitique revenu. Si l'impact d'un grossissement significatif de la taille des nano-précipités est faible, alors cette solution est avantageuse puisqu'elle permet une gamme de mise en forme avec moins de passes et un taux de réduction plus grand à chaque passe de laminage.

Cependant, dans l'état actuel (état métallurgique ferritique écroui revenu), cette gamme de transformation haute température ne semble pas présenter un intérêt suffisant pour contrebalancer la diminution des propriétés mécaniques en traction.

4.6.2. Amélioration des propriétés de fluage

4.6.2.1. Croissance du grain en phase austénitique

L'augmentation de la taille du grain austénitique est connue pour améliorer considérablement les propriétés de fluage des aciers martensitiques. Dans ce but, un traitement thermique innovant avait déjà été mis en œuvre au CEA, dans le cadre du travail de thèse de V. Lambard [Lambard 2000]. Le traitement proposé consiste en des oscillations entre les domaines ferritique et austénitique et a donné lieu au dépôt d'un brevet au début des années 2000 [Lambard 2005].

Toujours dans le but de provoquer une croissance des grains de la phase mère austénitique, on peut privilégier un recuit de croissance à basse température. L'idée est de provoquer un grossissement des grains en maintenant le tube dans le bas du domaine austénitique suffisamment longtemps pour induire une migration des joints de grain. L'étude de cette option d'amélioration est en cours : les résultats ne sont pas encore disponibles.

4.6.2.2. Limitation de la coalescence des nano-précipités : gamme basse température

L'analyse en DNPA du tube J35 issu de la gamme haute température indique une augmentation significative de la taille des nano-renforts (Figure 4-38). De même, les précipités microniques ont probablement vu leur taille augmenter au cours des recuits réalisés à très haute température (jusqu'à 1250°C). Cette évolution microstructurale peut être défavorable pour la ténacité du tube final et sa résistance en fluage.

Dans le but de limiter la coalescence de ces précipités nano et micrométriques, on peut envisager de réaliser une gamme dite basse température, qui impliquerait des recuits intermédiaires réalisés dans le bas du domaine austénitique (autour de 900°C). Dans le même ordre d'idée, un filage à la température la plus basse possible (à évaluer, comprise entre 900°C et 1050°C) permettrait de limiter, dès le premier échauffement des poudres, une croissance trop importante des précipités nano et micrométriques. Cette option d'une gamme basse température présente aussi l'avantage de faciliter un transfert vers une production industrielle.

L'étude de cette option d'amélioration est en cours : les premiers résultats sont disponibles, notamment concernant l'impact d'un recuit à basse température sur la déformabilité à froid du tube. Un échantillon du tube J95-M3 est recuit à 900°C pendant 30 minutes suivi d'un refroidissement lent, de sorte à obtenir une structure ferritique. Pour évaluer l'impact de ce recuit d'austénitisation à

CONFIDENTIEL

basse température sur la déformabilité à froid, le tube est testé en traction à 20°C puis comparé au tube J95-M5 qui représente l'état déformé à froid au cours de la gamme de référence (Figure 4-44). Ainsi, seule la température d'austénitisation diffère entre ces deux tubes (900°C pour le tube-test et 1050°C pour le tube J95-M5).

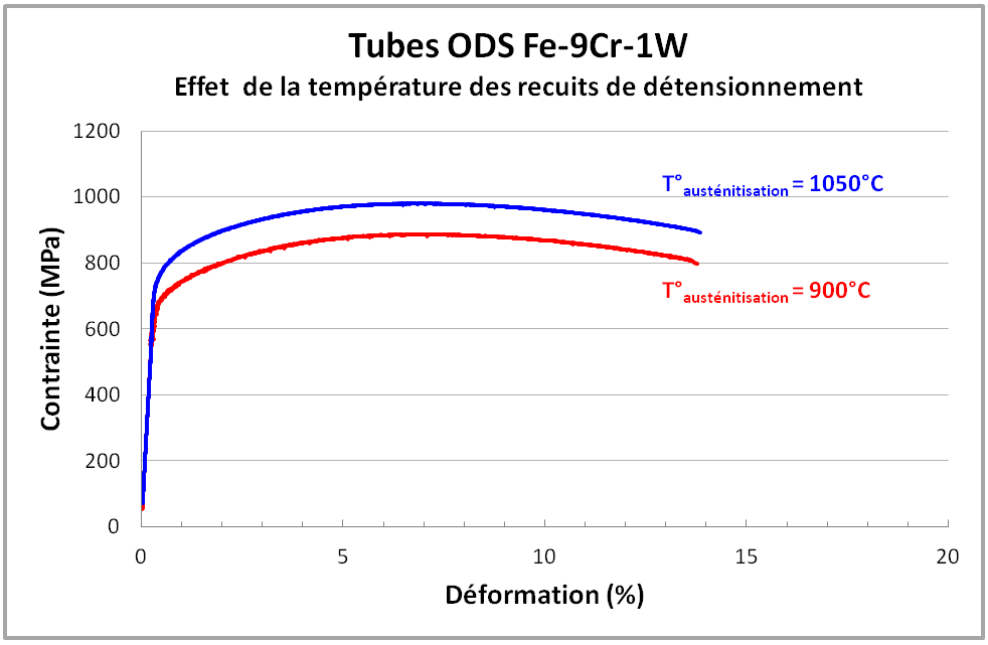


Figure 4-44 : Courbes de traction à 20°C de deux tubes ODS Fe-9Cr-1W : état ferritique issu d'une austénitisation à 1050°C code SRMA J95-M5 (bleu); état ferritique issu d'une austénitisation à 900°C (rouge).

Le tube austénitisé à 900°C ne semble pas présenter une ductilité significativement différente, ni en termes d'allongement réparti, ni en termes d'allongement à rupture. Par contre, les résistances mécaniques sont plus faibles, ce qui est le signe d'une dureté plus basse et donc d'une déformabilité probablement améliorée à froid. **Ce premier résultat indique que l'option d'une gamme à basse température est tout à fait viable en termes de transformation à froid et semble donc intéressante à développer.**

4.6.2.3. Optimisation de la microstructure finale

Comme l'indique l'expérience DIFFABS et les clichés MET du tube ODS de référence (*code SRMA J95-M3*), sa microstructure finale est biphasée, martensitique revenue avec une petite fraction de ferrite. Il est important de comprendre l'impact de cette microstructure biphasée sur les propriétés mécaniques du tube final, et d'évaluer à la fois l'effet des vitesses de refroidissement et des températures d'austénitisation sur la microstructure finale.

La détermination de la fraction de ferrite optimale passe par la caractérisation fine de la microstructure et du comportement en fluage de tubes obtenus en faisant varier les **vitesses de refroidissement** depuis le domaine austénitique. Cette voie d'optimisation est en cours d'étude et les résultats ne sont pas encore disponibles.

L'impact de la **température d'austénitisation** peut être évalué en comparant les tubes J95-M3 ($T_{austénitisation}$=1050°C) et J95-M4 ($T_{austénitisation}$=1200°C). La microstructure du tube J95-M4 austénitisé à la plus haute température est vraisemblablement caractérisée par une fraction de ferrite plus importante, expliquant à la fois les résistances mécaniques plus faibles et la ductilité similaire voire

CONFIDENTIEL

meilleure par rapport au tube J95-M3 (Figure 4-16 et Figure 4-17). Les caractérisations microstructurales sont en cours, mais il est vraisemblable que cette ferrite soit issue de la formation de ferrite-δ à haute température. Les observations réalisées au microscope optique semblent appuyer cette hypothèse : des alignements sont détectés aux joints de grains (Figure 4-45). Une mesure en calorimétrie pourrait permettre de déterminer précisément la température de formation de la ferrite-δ dans notre nuance.

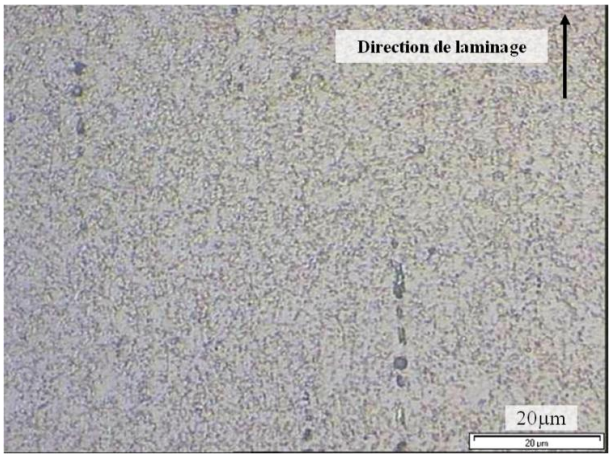


Figure 4-45 : Micrographie optique (coupe longitudinale) du tube ODS Fe-9Cr-1W J95-M4 austénitisé à 1200°C/30min : présence potentielle de ferrite-δ.

La différence de résistance mécanique est aussi sûrement liée à une coalescence des nano-précipités durcissant. En effet, leur taille est largement augmentée dans le cas de recuits successifs à 1250°C puis 1200°C, comme l'illustre l'analyse DNPA du tube J35 issu de la gamme haute température (Figure 4-38).

Certains points restent à préciser, mais ces premiers résultats ouvrent la voie à des optimisations de la microstructure, avec la possibilité de mettre en place une gamme de transformation à froid pendant laquelle un recuit à très haute température induirait la formation d'une fraction de ferrite-δ conservée au refroidissement et écrouie pendant les passes de laminage ultérieures. Cette fraction de ferrite-δ agirait alors comme des îlots durcissant au sein d'une matrice ferritique ou martensitique revenue. Les équipes japonaises signalent d'ailleurs que c'est avec des structures biphasées de type martensite + ferrite-δ écrouie qu'ils obtiennent les propriétés en fluage les plus favorables [Ohtsuka 2004]-[Inoue 2007].

4.6.3. Optimisation de la composition chimique

La métallurgie des nuances martensitiques conventionnelles requiert la présence d'un domaine austénitique étendu vers les hautes températures, afin d'éviter la formation de ferrite-δ lors des traitements thermiques d'homogénéisation de la microstructure et de permettre la dissolution des carbonitrures de type VN, NbC, TiC... Dans les nuances martensitiques conventionnelles, les carbonitrures sont généralement dissouts dans le domaine austénitique pour re-précipiter de façon fine et homogène dans la matrice au cours des traitements de revenu et renforcer le matériau vis-à-vis des propriétés de fluage.

Au contraire, la métallurgie spécifique des nuances ODS est caractérisée par une homogénéisation à froid pendant le broyage mécanique de tous les éléments d'alliages et des renforts durcissant

CONFIDENTIEL

(particules d'oxyde d'yttrium). La précipitation des renforts se fait à haute température, au cours de la consolidation à chaud des poudres co-broyées [Hoelzer 2008]-[Alinger 2009]-[Ratti 2009]-[Toualbi 2011]. La précipitation induite, qui joue le même rôle que les fins carbonitrures dans les nuances conventionnelles, ne pourra pas être affinée par des traitements thermiques ultérieurs au cours de l'élaboration du tube. Les précipités ne pourront jamais être dissouts en phase solide et ne pourront que grossir. Il n'est donc pas nécessaire de disposer d'un domaine austénitique étendu vers les hautes températures et il est possible d'ajuster les températures de transition de phase en jouant sur les teneurs des différents éléments d'alliage pour optimiser la microstructure finale et améliorer sa résistance à la corrosion en augmentant la teneur en chrome.

La nuance ODS martensitique développée au CEA présente une teneur en éléments alphagènes (chrome, tungstène) relativement faible. Cela lui confère un domaine austénitique étendu en température qui pourrait être réduit si une optimisation chimique de la nuance le nécessitait. Remonter légèrement les températures A_{e1} et A_{e3} de début et de fin de formation de l'austénite permettrait de s'affranchir de risques de transformation de phase en conditions accidentelles. Cependant, si l'on souhaitait une gamme basse température, l'utilisation de recuits de détensionnement à une température inférieure à 1000°C semble intéressante, à la fois en termes de déformabilité à froid et de limitation de la croissance des renforts. Il faut donc garder une température de transition de phase suffisamment basse, aux alentours de 850°C. Par ailleurs, il faut aussi conserver une température d'apparition de la ferrite-δ suffisamment élevée (au-delà de 1100°C) pour ne pas en former pendant le filage et les recuits intermédiaires.

On peut envisager d'évoluer vers des nuances à plus forte teneur en chrome pour améliorer la résistance à la corrosion notamment lors du retraitement. Il faut alors limiter la présence des autres éléments d'alliages alphagènes, afin de conserver la transformation de phase qui s'avère si intéressante pour la transformation à froid.

La Figure 4-46 schématise l'évolution du domaine austénitique envisagée au regard des différents critères annoncés : conserver la transformation de phase totale et des températures de transition suffisamment basses entre les domaines α et γ et suffisamment hautes entre les domaines γ et δ, tout en augmentant la teneur en chrome.

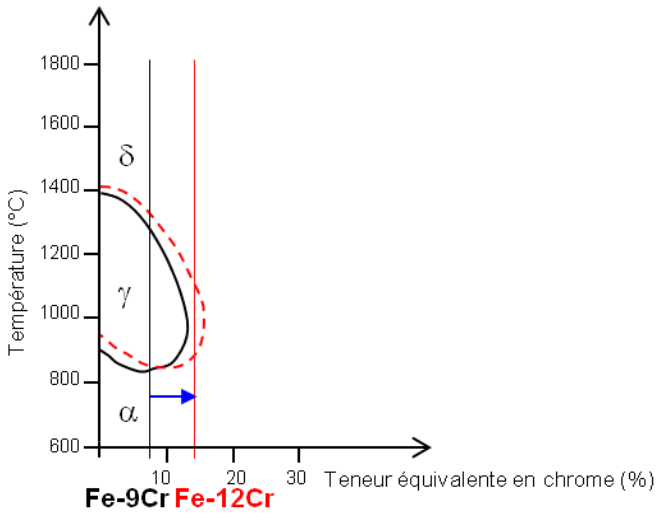


Figure 4-46 : Schéma du principe de l'optimisation chimique de la nuance ODS martensitique.

CONFIDENTIEL

L'optimisation de la composition chimique est réalisée sur MatCalc, logiciel qui permet de prévoir l'apparition et le domaine d'existence des différentes phases et précipités en présence en fonction de la température et de la composition chimique. L'ajustement de la composition chimique est effectué en considérant l'influence de chaque élément chimique indépendamment dans un premier temps, puis une composition optimisée est proposée. Pour les calculs, les teneurs en titane, oxygène et yttrium sont fixées à 0%, en se basant sur l'hypothèse, en première approximation, que tout le titane, l'oxygène et l'yttrium se trouvent dans les nano-oxydes et ne participent pas à la gestion des équilibres de phase à haute température.

Le calcul à l'équilibre pour la nuance ODS martensitique CEA donne le graphe de la Figure 4-47 : on peut lire sur le graphe les valeurs des températures de transition de phase entre les domaines ferritique-α, austénitique-γ et ferritique-δ ; on détecte aussi la dissolution des carbures de type $M_{23}C_6$.

Pour les températures A_{e1} et A_{e3}, les calculs sont en bon accord avec les mesures réalisées en dilatométrie. Par contre, la ferrite-δ semble apparaître expérimentalement autour de 1200°C contre 1275°C pour le calcul. Pour la recherche d'une optimisation chimique par augmentation de la teneur en chrome, il faudra donc raisonner en relatif et considérer que les calculs MatCalc surestiment d'environ 80°C la température d'apparition de la ferrite-δ.

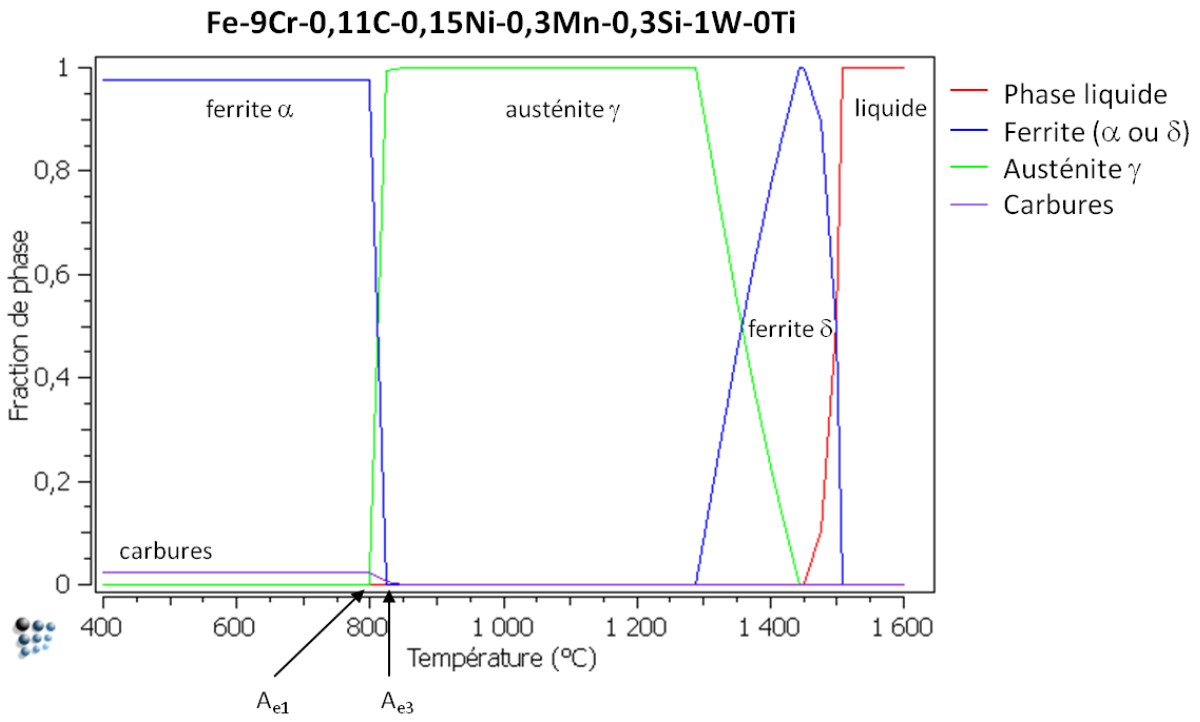


Figure 4-47 : Graphe MatCalc de la nuance ODS martensitique CEA.

<u>Influence du tungstène W :</u>

Le tungstène est un élément fortement alphagène. Diminuer la teneur en W, voire le supprimer permet d'augmenter sensiblement la taille du domaine austénitique et d'introduire d'avantage de chrome sans perdre un domaine 100% austénitique à haute température (Figure 4-48).

CONFIDENTIEL

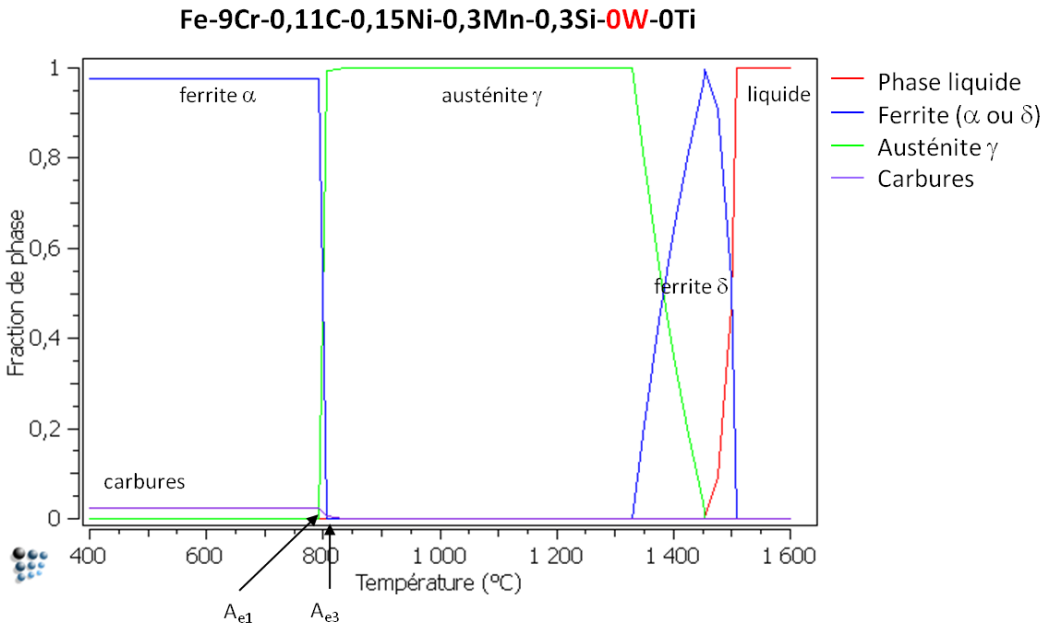


Figure 4-48 : Influence du tungstène W.

Comme signalé précédemment, les équipes japonaises de JAEA ont fait le choix d'une composition chimique légèrement différente pour leur nuance ODS martensitique, avec notamment une plus forte teneur en tungstène (composition nominale Fe-9Cr-2W-0,2Ti-0,35Y_2O_3). Ils ont basé leur choix sur un compromis entre la maximisation du durcissement induit par le tungstène en solution et la fragilisation par la précipitation de phase de laves, qui apparaissent au-delà d'une teneur en W de 1% [Inoue 2007]. La Figure 4-49 indique en effet une augmentation significative de la résistance mécanique avec la teneur en tungstène. Cependant, de par cette augmentation de la teneur en W, la nuance ne présente plus de domaine entièrement austénitique à haute température, mais au contraire, une structure biphasée ferrito-austénitique qui implique une mise en forme à froid plus critique.

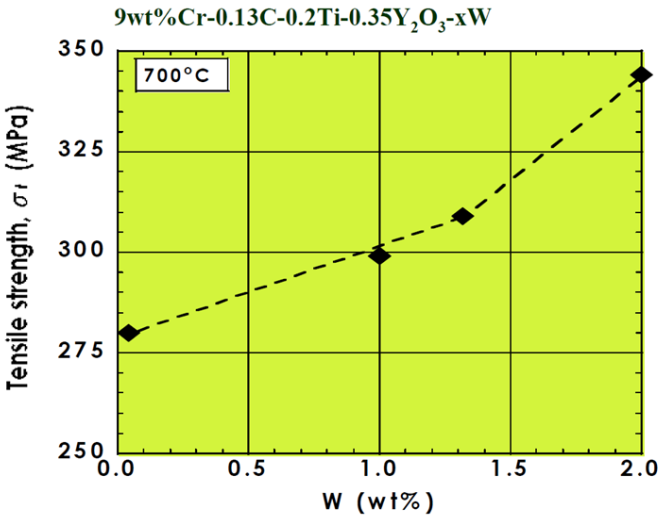


Figure 4-49 : Durcissement en fonction de la teneur en W : nuance ODS martensitique japonaise [Inoue 07].

Si les propriétés mécaniques des tubes ODS CEA se révèlent suffisantes, notamment en fluage, on peut envisager de se passer de tungstène dans la nuance.

Influence du carbone C :

C'est un élément gammagène. Baisser le carbone d'environ 500 ppm abaisse la température de formation de la ferrite-δ d'environ 40°C (Figure 4-50), ce qui est acceptable, et permet d'éviter la formation de carbures $M_{23}C_6$. La formation de ces carbures riches en chrome est d'ailleurs pénalisante pour la résistance à la corrosion du matériau puisqu'elle diminue la teneur en Cr dans la matrice. Une teneur en carbone trop faible peut induire des vitesses critiques de trempe très élevées et une baisse de la température A_{e1}qui peut devenir critique (Figure 4-51).

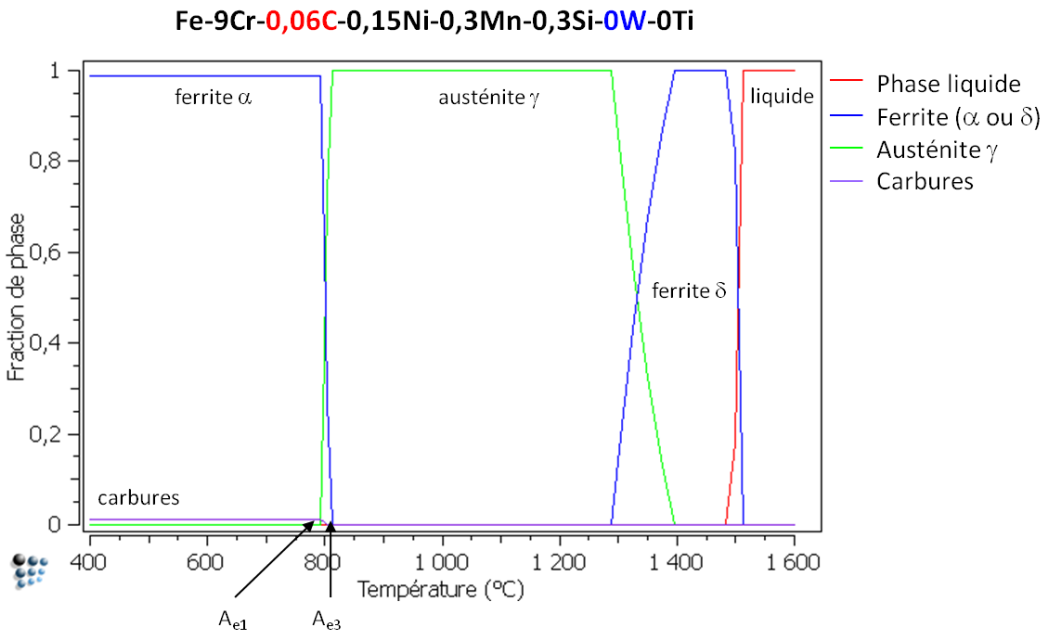


Figure 4-50 : Influence du carbone C (teneur de 0,06%).

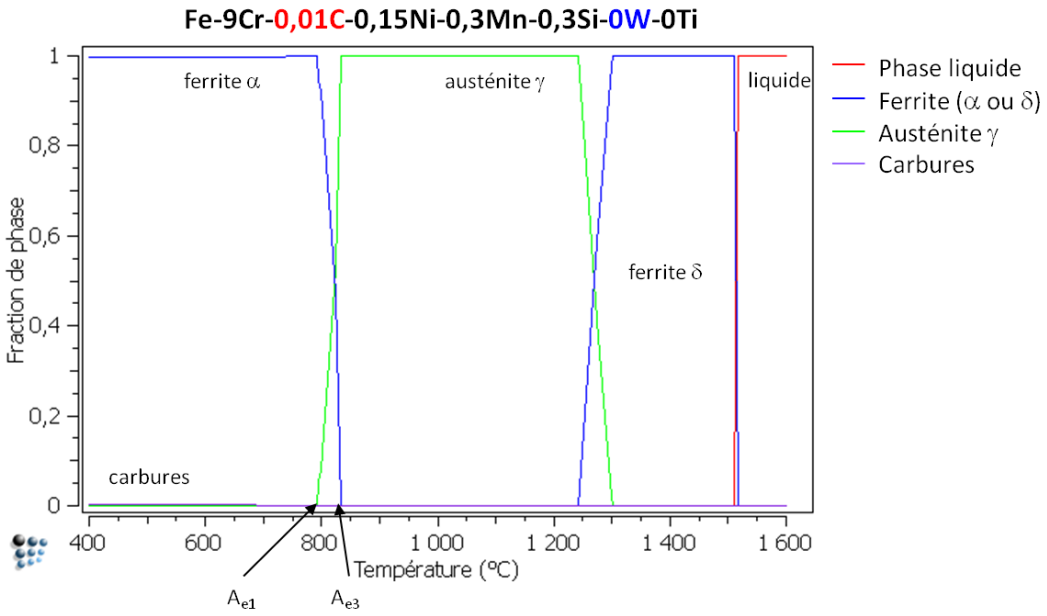


Figure 4-51 : Influence du carbone C (teneur de 0,01%).

CONFIDENTIEL

Influence du silicium Si :

C'est un élément légèrement gammagène. Il a été introduit dans les nuances ODS martensitiques pour améliorer leur résistance à la corrosion. Son effet en milieu sodium n'est pas clairement identifié, de même que lors des phénomènes de Réaction Oxyde Gaine (ROG), qui correspondent à la corrosion interne due aux interactions entre la gaine, le combustible et les produits de fission. D'un point de vue équilibre des phases à haute température, cet élément semble relativement neutre (Figure 4-52). Pour simplifier la nuance et éviter la formation de gros oxydes lors de la mécanosynthèse, on peut le supprimer, comme c'est le cas pour les nuances japonaises.

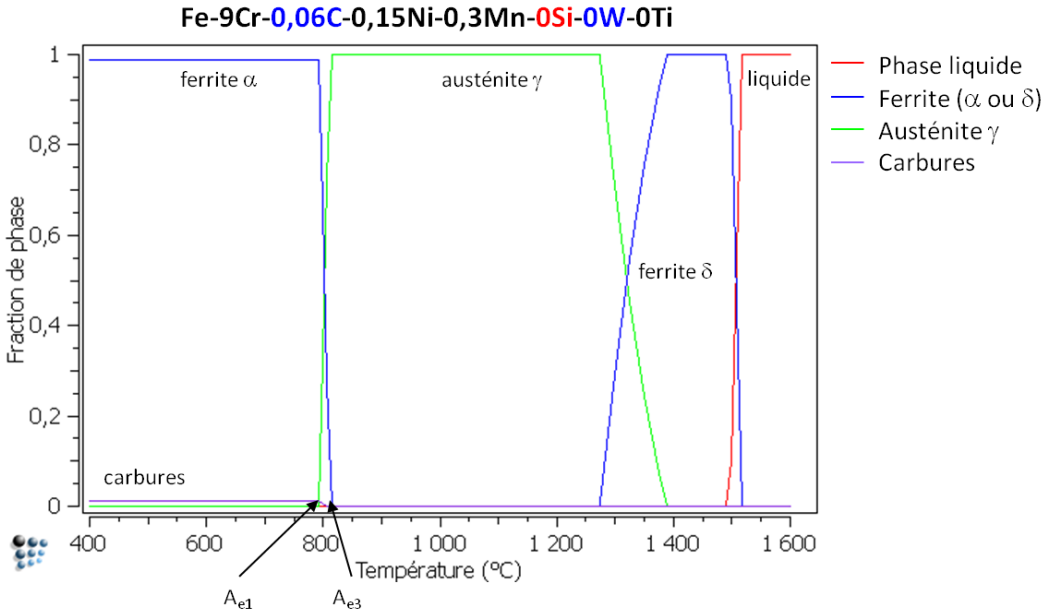


Figure 4-52 : Influence du silicium Si.

Influence du chrome Cr :

C'est un élément fortement alphagène. L'intérêt de cet élément est considérable vis-à-vis de la résistance à la corrosion, notamment au-delà d'une teneur de 12%. On cherche donc une nuance où l'on peut en introduire le plus possible sans perdre le domaine austénitique. Une teneur en chrome de l'ordre de 12% serait déjà une augmentation très significative.

L'augmentation de la teneur en Cr jusqu'à 12% induit une diminution considérable de la température de formation de la ferrite-δ : le domaine austénitique est réduit vers les hautes températures (Figure 4-53). Le calcul donne une valeur proche de 1140°C, ce qui correspond probablement à une valeur réelle proche de 1050°C, température critique puisque les traitements thermiques de la gamme sont réalisés justement autour de 1000°C. Une augmentation jusqu'à 11% de chrome permettrait de limiter la baisse de la température d'apparition de la ferrite-δ, avec une température calculée de l'ordre de 1175°C (Figure 4-54).

CONFIDENTIEL

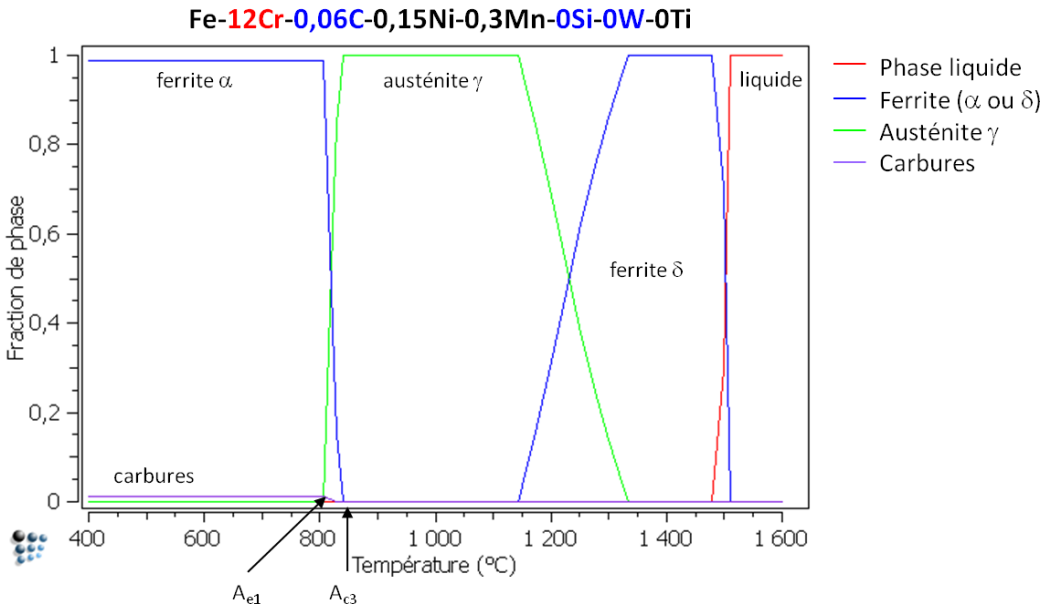


Figure 4-53 : Influence du chrome Cr (teneur de 12%).

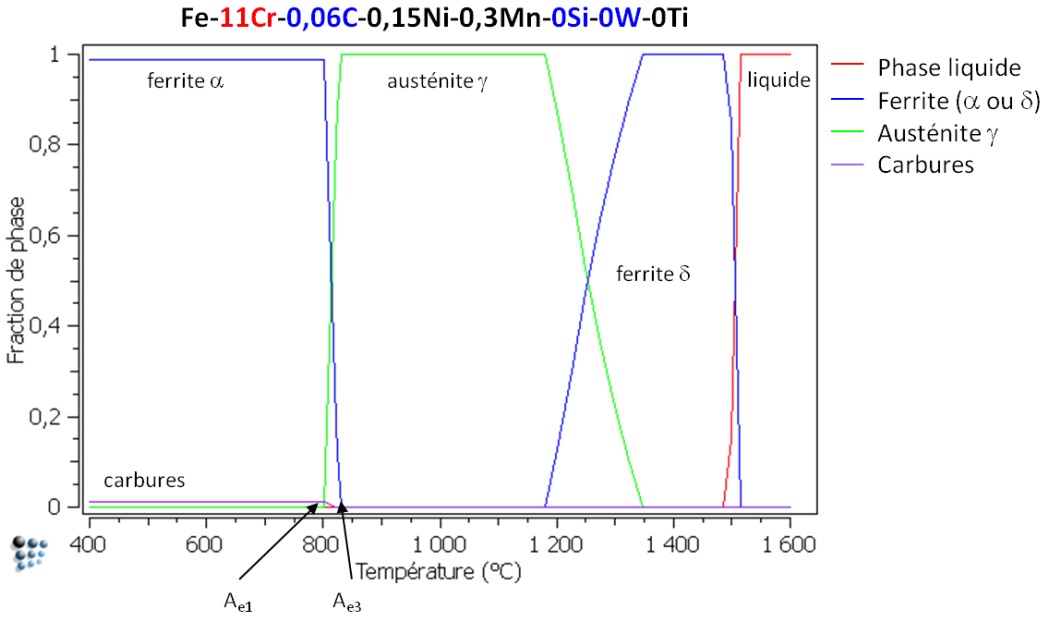


Figure 4-54 : Influence du chrome Cr (teneur de 11%).

<u>Influence du nickel Ni :</u>

C'est un élément fortement gammagène. Il est intéressant de l'introduire pour compenser la faible teneur en carbone et la forte teneur en chrome. La comparaison des Figure 4-55 et Figure 4-56 indique effectivement que le domaine de la ferrite-δ est repoussé vers les hautes températures. Par contre, si l'on augmente encore la teneur en nickel, les températures A_{e1} et A_{e3} diminuent considérablement, avec une transformation de phase ferrite-α/austénite-γ vers 730°C, ce qui est trop bas vis-à-vis des risques de transformation de phase en conditions nominales et accidentelles (Figure 4-57).

CONFIDENTIEL

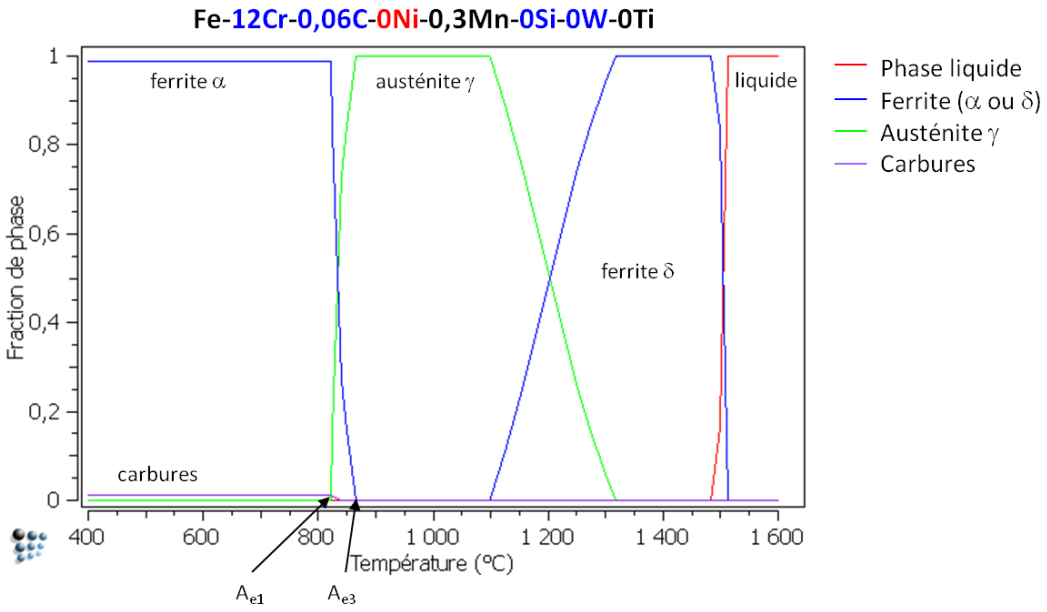


Figure 4-55 : Influence du nickel Ni (teneur de 0%).

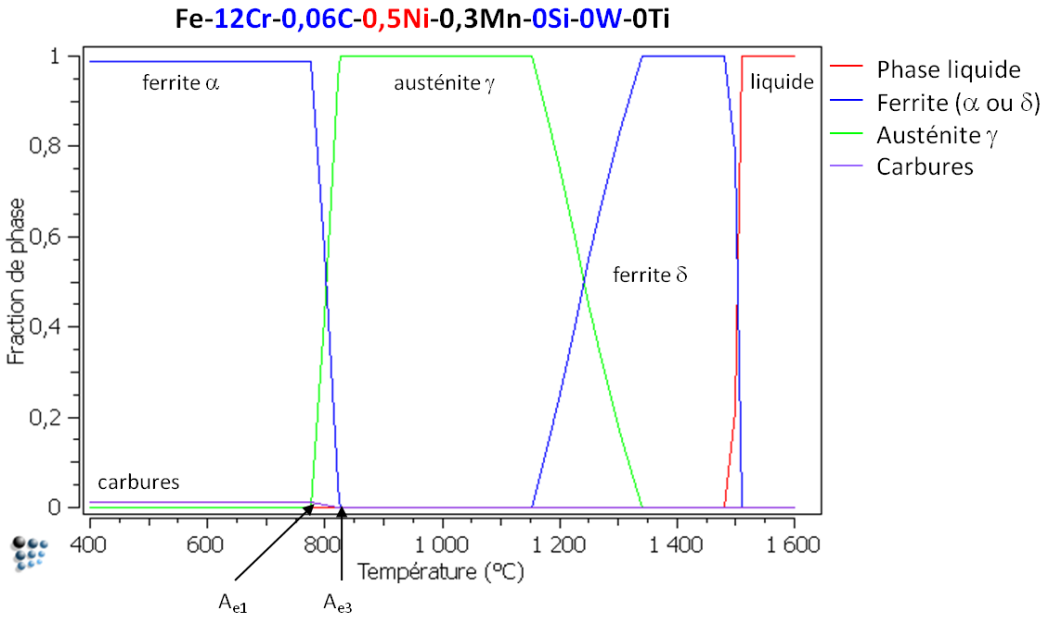


Figure 4-56 : Influence du nickel Ni (teneur de 0,5%).

CONFIDENTIEL

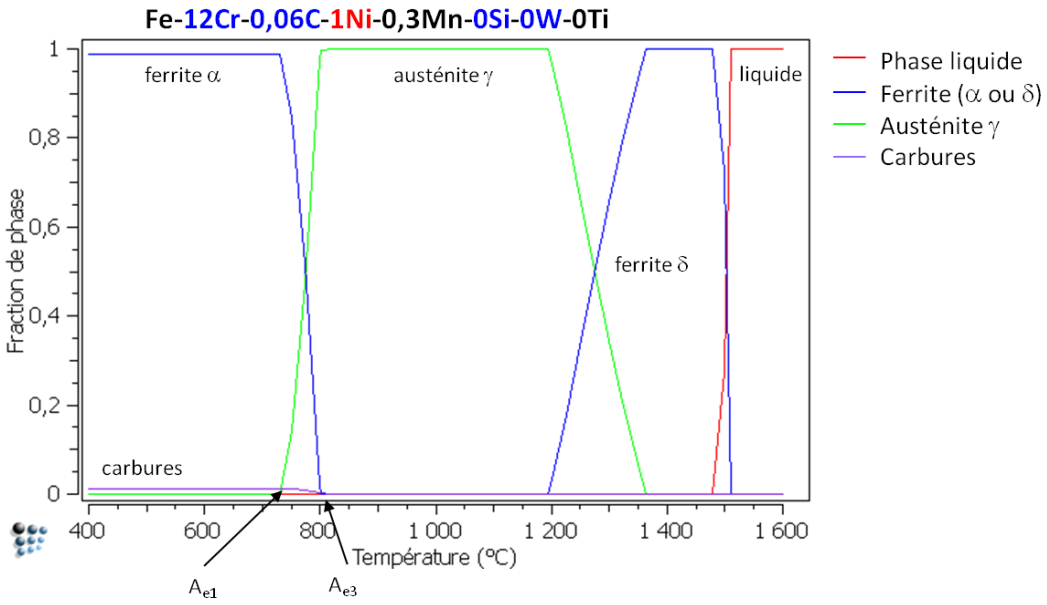


Figure 4-57 : Influence du nickel Ni (teneur de 1%).

Influence du manganèse Mn :

C'est aussi un élément gammagène. Comme le nickel, il permet de compenser la faible teneur en carbone et la forte teneur en chrome. La comparaison des Figure 4-58 et Figure 4-59 indique que le domaine ferritique-δ est légèrement repoussé vers les hautes températures. Comme précédemment, une teneur trop forte en manganèse induit une transformation de phase α/γ à trop basse température (Figure 4-60), alors qu'une teneur proche de 0,5% semble intéressante.

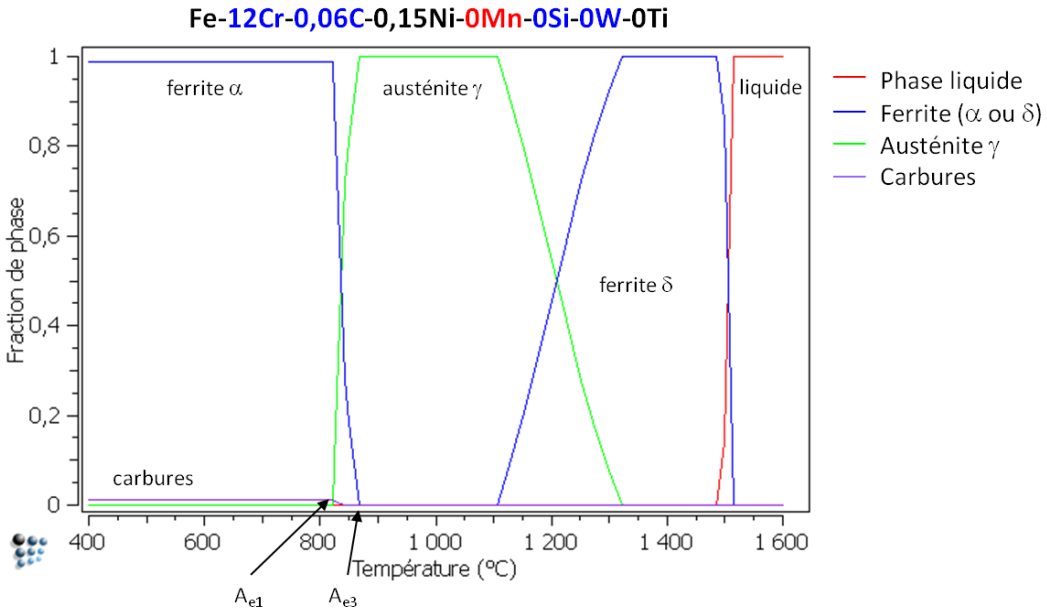


Figure 4-58 : Influence du manganèse Mn (teneur de 0%).

CONFIDENTIEL

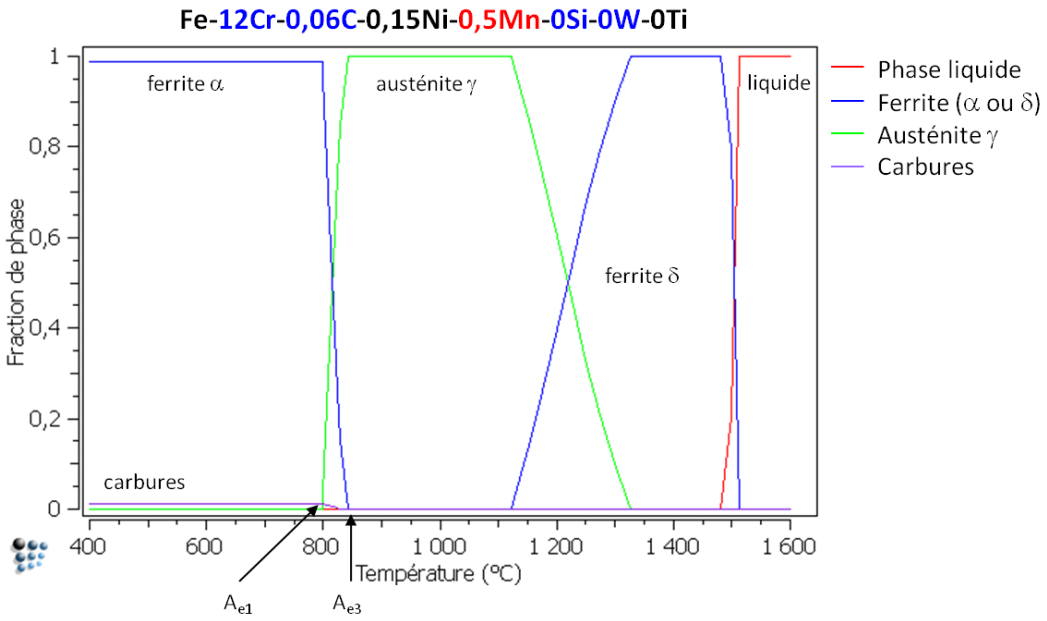


Figure 4-59 : Influence du manganèse Mn (teneur de 0,5%).

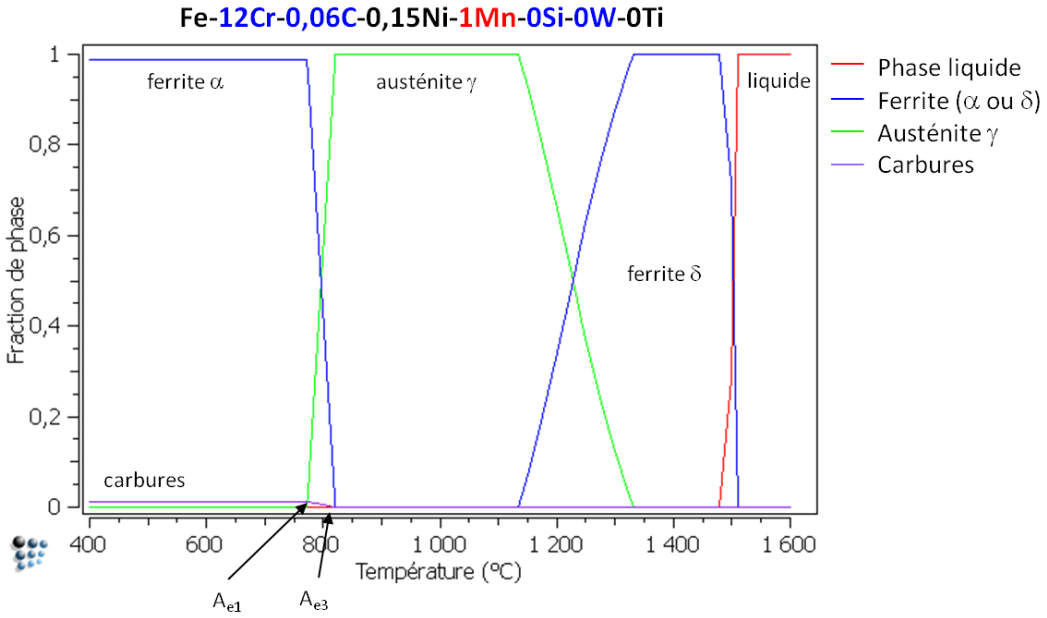


Figure 4-60 : Influence du manganèse Mn (teneur de 1%).

<u>Proposition d'une composition chimique optimisée :</u> Fe-12Cr-0,06C-0,5Ni-0,5Mn

La nuance proposée présente une teneur en chrome considérablement augmentée qui lui assurerait une tenue en corrosion très améliorée par rapport à la nuance de référence. Les domaines d'existence des phases de cette nuance sont présentés sur la Figure 4-61.

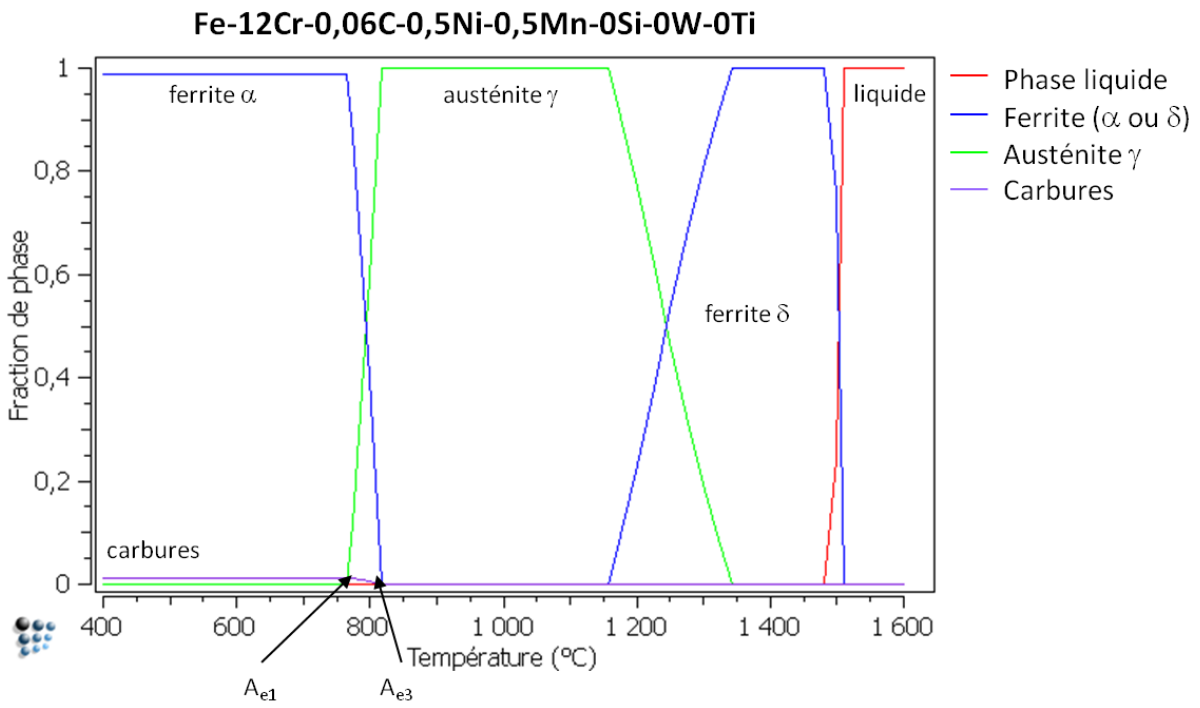


Figure 4-61 : Composition chimique optimisée pour la nuance ODS martensitique.

Pour compenser cette forte teneur en Cr et s'assurer le maintien d'un domaine austénitique favorable à la mise en forme, le tungstène, qui est un élément fortement alphagène, est supprimé. La teneur en carbone est diminuée pour limiter la formation de précipités de type $M_{23}C_6$, ainsi que la teneur en Si pour éviter la formation de gros oxydes pendant l'étape de mécanosynthèse. Pour compenser la faible teneur en C et surtout la forte teneur en Cr, du nickel et du manganèse sont ajoutés. Ces deux éléments gammagènes permettent de réajuster les bornes du domaine austénitique en repoussant vers les hautes températures l'apparition de ferrite-δ.

Le Tableau 4-7 propose une spécification chimique possible à demander à l'atomisation pour réaliser les étapes de co-broyage et de consolidation, puis les premières caractérisations microstructurales nécessaires à la validation de cette nouvelle composition chimique.

Elément	Min	Visé	Max
Cr	11,7	12	12,3
W	**0**	**0**	**0,2**
Ti	0	0	0,1
C	0,05	0,06	0,07
N	0	0	0,00002
Mn	0,4	0,5	0,6
Si	0	0	0,1
Ni	0,4	0,5	0,6

Tableau 4-7 : Spécification chimique (éléments majeurs) de la nuance ODS martensitique optimisée.

CONFIDENTIEL

4.7. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de présenter la démarche suivie pour la détermination d'une gamme de transformation à froid robuste des nuances martensitiques ODS. Plusieurs axes d'étude sont détaillés dans ce chapitre : 1) la recherche de l'état métallurgique le plus favorable pour la déformation, 2) la recherche des conditions de restauration les plus efficaces, et 3) la détermination du traitement thermique final optimum vis-à-vis des propriétés mécaniques.

La comparaison du comportement en traction d'un tube ODS martensitique revenu et d'un tube ODS ferritique a mis en évidence les avantages à travailler à froid l'état ferritique issu d'un refroidissement lent depuis le domaine austénitique. De par sa dureté plus basse et sa ductilité plus grande, l'état ferritique permet la mise en œuvre d'une gamme conservative et l'utilisation de taux de réduction par passe plus importants.

Le choix d'une nuance entièrement austénitique à haute température a permis de définir des traitements thermiques de restauration efficaces : un recuit réalisé dans le domaine austénitique permet une réorganisation totale de la microstructure et une élimination de tous les défauts d'écrouissage.

La comparaison et l'analyse du comportement en traction de tubes ODS ayant subits différents traitements thermiques finaux a permis la détermination du traitement thermique final optimum, présentant un bon compromis résistance mécanique/ductilité.

La gamme de transformation à froid mise en œuvre se révèle robuste et conservative. Les propriétés mécaniques sont très satisfaisantes, similaires aux meilleures nuances de la littérature. La microstructure finale est constituée de lattes de martensite et de quelques grains de ferrite. La répartition des nano-renforts paraît homogène. L'anisotropie morphologique et la texture cristallographique induites par les procédés de filage et de laminage sont éliminées au cours des traitements thermiques de restauration.

Les perspectives d'améliorations évoquées au paragraphe 4.6 indiquent qu'il reste de nombreuses voies d'optimisation. D'un point de vue mise en forme à froid, l'étude de conditions de déformation plus sévères mais permettant d'augmenter la productivité doit être menée en considérant une évolution à la fois des taux de déformation, du facteur Q et des outillages. En complément, des options métallurgiques d'améliorations de la déformation du matériau sont proposées (gamme haute température). D'un point de vue propriétés du tube final, deux axes distincts et complémentaires ont été mis en avant : l'amélioration des propriétés en fluage, amorcée par les études de détermination de la microstructure finale optimale ; et l'optimisation de la composition chimique, l'objectif étant d'augmenter significativement la résistance à la corrosion de la nuance ODS martensitique étudiée. Basée sur des calculs d'équilibre de phases, une composition chimique optimisée est proposée. Il s'agit maintenant de tester cette solution, c'est-à-dire de réaliser les caractérisations mécaniques et microstructurales, avant de valider le gain en résistance à la corrosion.

CONFIDENTIEL

Synthèse du chapitre sur les nuances ODS martensitiques

- Détermination d'une gamme de mise en forme à froid robuste et améliorée :
  - Une austénitisation totale du tube laminé permet une élimination de tous les défauts d'écrouissage, et se traduit par une baisse significative des niveaux de dureté et une élimination de l'anisotropie morphologique et cristallographique induite par le laminage
  - L'état ferritique, obtenu par un refroidissement lent depuis le domaine austénitique, est optimum pour le travail à froid
  - Un traitement thermique final à 1050°C pendant 30 minutes suivi d'un refroidissement rapide et d'un revenu permet d'obtenir un bon compromis résistance mécanique/ductilité
  - La microstructure finale est biphasée, constituée de lattes de martensite et de quelques grains de ferrite
  - Les propriétés en traction sont similaires aux meilleures nuances de la littérature, avec une déformabilité améliorée

⇒ **Mise en forme à froid maîtrisée et élaboration d'un tube ODS martensitique de référence**

- Proposition de plusieurs voies d'amélioration :
  - Evolution de la gamme de mise en forme : proposition d'une gamme haute température permettant une augmentation de la déformabilité
  - Amélioration des propriétés de fluage amorcée par des études de détermination de la microstructure finale optimale
  - Proposition d'une nouvelle spécification chimique permettant un gain en résistance à la corrosion tout en conservant la transformation de phases, très favorable pour la mise en forme à froid

CONFIDENTIEL

REFERENCES

[Alamo 2001] A. Alamo, P. Parmentier, *R&D collaboration program on ODS ferritic-martensitic steels. Phase I: Manufacturing of cladding tubes. Final Report*, Note Technique, NT SRMA 2001-2450.

[Alinger 2009] M.J. Alinger, G.R. Odette, D.T. Hoelzer, *On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostuctured ferritic alloys*, Acta Mater. 57 (2009) 392-406.

[Cayron 2009] C. Cayron, D. Venet, A. Montani, *Caractérisations microstructurales d'ébauches tubulaires Fe-9/14Cr-W-Ti-ODS (dans le cadre du projet TEMAS)*, Rapport Technique, DTH/DL/2009/147.

[Garnier 2011] S. Garnier, *Caractéristiques mécaniques ODS : Application aux gaines combustibles des réacteurs SFR*, Document Areva.

[Hoelzer 2008] D.T. Hoelzer, *Advanced dispersion-strengthened nano-structured ferritic alloy (NFA) for nuclear applications*, Présenté à l'Académie des Sciences, Paris, France, 19 Novembre 2008.

[Inoue 2007] M. Inoue, T. Kaito, S. Ohtsuka, *Research and development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for sodium cooled fast breeder reactor fuels*, Cargèse, Sept. 24 – Oct. 6, 2007.

[Inoue 2008] M. Inoue, T. Kaito, S. Ohtsuka, *Research and development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for sodium cooled fast breeder reactor fuels*, V. Ghetta et al. (eds.), Materials Issues for Generation IV Systems, 2008.

[Lambard 2000] V. Lambard, *Développement d'une nouvelle nuance martensitique ODS pour utilisation sous rayonnement à haute température*, Thèse de doctorat, Université d'Orsay, 2000.

[Lambard 2005] Lambard et al., United States Patent, *Method of Manufacturing a Ferritic-Martensitic, Oxide Dispersion Strengthened Alloy*, Patent No. US 6,974,506 B2, Date of Patent Dec. 13, 2005.

[Ohtsuka 2004] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita, 2004, *Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents*, J. Nucl. Mater. 329-333(1):372-376.

[Olier 2011] P. Olier, D. Bossu, D. Nunes, L. Toualbi, E. Rouesne, Y. de Carlan, *Rapport d'avancement de la fabrication de tubes en acier ODS et tubes témoins non renforcés pour gainage combustible SFR*, Jalon MACNA L2011-06, Note Technique, DMN/SRMA/LTMEx/NT/2011-3260/A.

[Praud 2012] M. Praud, *Plasticité d'aciers renforcés par nano-précipitation*, Thèse de doctorat, Université Toulouse 3, 2012.

[Ratti 2009] M. Ratti, *Développement de nouvelles nuances d'aciers ferritiques / martensitiques pour le gainage d'éléments combustibles des Réacteurs à Neutrons Rapides au sodium*, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.

CONFIDENTIEL

[Sandim 2010] H.R.Z. Sandim, R.A. Renzetti, A.F. Padilha, D. Raabe, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, *Annealing behavior of ferritic–martensitic 9%Cr–ODS–Eurofer steel*, Mater. Sci. Eng. A 527 (2010) 3602–3608.

[Toualbi 2011] L. Toualbi, M. Ratti, G. André, F. Onimus, Y. de Carlan, Use of neutron and X-ray diffraction *to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials*, Journal of Nuclear Materials 417 (2011) 225–228.

[Toualbi 2012] L. Toualbi, C. Cayron, P. Olier, J. Malaplate, M. Praud, M.-H. Mathon, D. Bossu, E. Rouesne, A. Montani, R. Logé, Y. de Carlan, *Assessment of a new fabrication route for Fe–9Cr–1W ODS cladding tubes*, Proceedings of DIANA I workshop ''Dispersion Strengthened steels for advanced nuclear applications'', Aussois (France) April 4–8, 2011, Journal of Nuclear Materials, Volume 428, Issues 1–3, September 2012, Pages 47-53.

[Ukai 2004] S. Ukai, T. Narita, A. Alamo, P. Parmentier, *Tube manufacturing trials by different routes in 9CrW-ODS martensitic steels*, Journal of Nuclear Materials 329–333 (2004) 356–361.

[Ukai 2002] 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*, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 39, No. 7, p. 778–788 (July 2002).

[Vanegas 2011] E. Vanegas-Marquez, *Numerical modeling of ODS steel tubes pilgering*, Thèse de doctorat, déc. 2011.

CONFIDENTIEL

Chapitre 5

Comparaison des nuances ferritiques et martensitiques

L'objectif de ce chapitre est de proposer une comparaison des nuances ODS ferritiques et martensitiques à travers la confrontation des résultats présentés dans les chapitres précédents et l'analyse de campagnes expérimentales spécifiques. Le travail réalisé sur la compréhension des évolutions microstructurales lors de la mise en forme à froid a permis la mise en œuvre de gammes de transformation plus ou moins robustes. Les tubes sont évalués en termes de propriétés mécaniques, mais d'autres aspects complémentaires sont intéressants pour aider au choix d'une nuance de matériau et de sa gamme de transformation.

Le premier paragraphe propose une comparaison des tubes à travers la détermination des contraintes résiduelles à l'issue de la mise en forme à froid et l'évolution des niveaux de dureté pendant la gamme. Une équivalence temps-température est proposée pour la maîtrise des niveaux de dureté de la nuance ferritique. Le paragraphe suivant détaille les évolutions de la taille des grains et de la taille des nano-précipités. Enfin, le dernier paragraphe présente un modèle de durcissement microstructural, dans le but d'identifier les paramètres les plus importants à considérer (taille et morphologie de grains, taille et densité volumique des nano-renforts, *etc*…) pour obtenir les meilleures propriétés en traction. Il est basé sur une description schématique des microstructures pour aider à définir une microstructure idéale sans forcément rechercher un excellent accord entre le modèle et les résultats expérimentaux.

5.1. Mise en forme

5.1.1. Contraintes internes

Cette campagne de mesures permet, pour chacune des nuances, d'évaluer l'état de contrainte dans les tubes bruts de laminage, de quantifier l'efficacité des traitements thermiques de détensionnement au cours de la mise en forme à froid, et de qualifier l'état de contrainte résiduelle du tube final.

Ce paragraphe propose une détermination macroscopique des contraintes internes longitudinales et orthoradiales, basée sur l'utilisation d'un modèle d'élasticité linéaire en mécanique des milieux continus, appliqué à des éprouvettes spécifiques. Les éprouvettes sont usinées sur des échantillons prélevés à différentes étapes de la gamme de mise en forme.

Contraintes longitudinales :

Des incisions sont réalisées longitudinalement dans un tronçon de tube de 25 mm, de sorte à obtenir deux languettes symétriques de 2 mm de large (plan en annexe 13). Les traits de coupe, d'une épaisseur de 350 µm, sont réalisés par électro-érosion en minimisant les risques d'introduction de nouvelles contraintes. Sous l'effet des contraintes internes, les languettes s'écartent de leur position initiale (Figure 5-1). En mesurant la déflexion, il est possible d'évaluer la différence des contraintes résiduelles dans la direction longitudinale entre l'état initial avant découpe et l'état relâché après découpe.

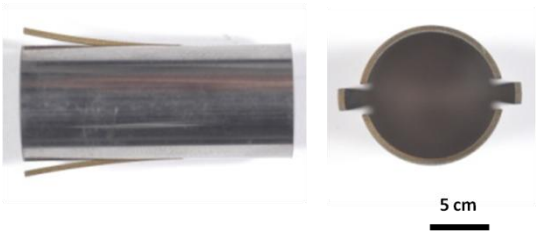


Figure 5-1 : Nuance martensitique Fe-9Cr-1W brute d'écrouissage : éprouvette longitudinale après relaxation des contraintes.

- *Hypothèses de calcul :*

Pour obtenir une évaluation macroscopique des contraintes résiduelles, un certain nombre d'hypothèses ont été avancées, ce qui permet de simplifier le calcul. On considère un état de contraintes isotrope transverse ($\sigma(r,z)$) et un gradient linéaire de contraintes dans l'épaisseur (Figure 5-2). La géométrie des languettes, fines et élancées, permet de faire l'hypothèse d'une faible contribution des contraintes orthoradiales ($\sigma_{\theta\theta}$~0). Il est alors possible d'appliquer la théorie des poutres pour le calcul de la contrainte longitudinale maximale.

CONFIDENTIEL

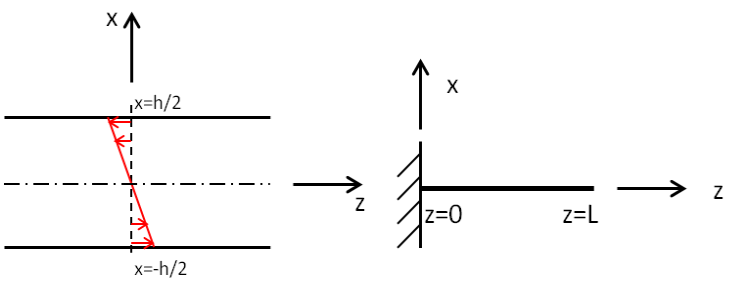


Figure 5-2 : Schéma du profil des contraintes internes dans l'épaisseur de la languette et repère utilisé pour la théorie des poutres.

- *Calcul de la contrainte longitudinale maximale* $\sigma_{zz}^{\max}$ *:*

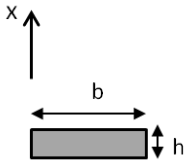


Figure 5-3 : Schéma de la languette (section normale).

Avec b = 2 mm et h = 500 µm (épaisseur du tube).

D'après la géométrie de l'éprouvette (Figure 5-3), le moment quadratique I_{gz} est égal à :

$$I_{gz} = \frac{bh^3}{12}$$

La contrainte longitudinale σ_{zz} est maximale en surface des languettes, en $x = h/2$. Nous avons donc la relation :

$$\sigma_{zz}^{\max} = -\frac{M_{fz}}{I_{gz}} \frac{h}{2}$$

Avec M_{fz} le moment fléchissant, et I_{gz} le moment quadratique explicité précédemment.

La contrainte maximale étant constante, il en est de même pour le moment fléchissant M_{fz}.

Dans le repère utilisé, la déformée *u(z)* correspond au déplacement suivant x à l'abscisse z. La déformée *u(z)* est liée au moment fléchissant par la relation :

$$\frac{d^2u(z)}{dz^2} = \frac{M_{fz}}{EI_{gz}}$$

Où *E* est le module d'Young du matériau.

CONFIDENTIEL

On peut alors déterminer la déformée, ainsi que la flèche par une intégration double :

$$\begin{cases} \dfrac{du(z)}{dz} = \dfrac{M_{fz}}{EI_{gz}} + A \\ \text{Or } \dfrac{du(0)}{dz} = 0 \text{ d'où } A = 0 \end{cases}$$

On obtient alors :

$$\begin{cases} u(z) = \dfrac{M_{fz}}{2EI_{gz}} z^2 + B \\ \text{Or } u(0) = 0 \text{ d'où } B = 0 \end{cases}$$

La flèche, qui est le maximum de la déformée *u(z)*, est déterminée en *z=L* :

$$u(L) = \frac{M_{fz}}{2EI_{gz}} L^2$$

On peut en déduire le moment fléchissant et la contrainte maximale :

$$\begin{cases} M_{fz} = \dfrac{2u(L)EI_{gz}}{L^2} \\ \sigma_{zz}^{\max} = -\dfrac{u(L).E}{L^2} h \end{cases}$$

Avec les mesures du déplacement des languettes, il est donc possible de déterminer la contrainte maximale en surface.

Les mesures sont réalisées par ombroscopie laser (*cf.* exemple en annexe 14), technique de mesure précise au micron. Cependant, en prenant en compte les erreurs de mesures expérimentales (positionnement de l'éprouvette), la précision est estimée à 10 microns. Les mesures sont réalisées tout le long de languette, ce qui permet d'obtenir le profil du déplacement *u(z)* et de valider sa variation en fonction de z^2 (Figure 5-4).

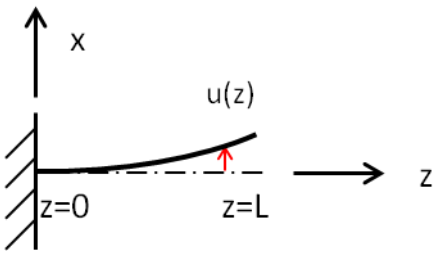


Figure 5-4 : Schéma de la déformée après relaxation des contraintes internes.

CONFIDENTIEL

Contraintes orthoradiales :

De la même manière, les contraintes dans la direction orthoradiale sont déterminées à partir d'éprouvettes spécifiques. Une incision est réalisée sur un anneau fin (2 mm de longueur). La largeur du trait de coupe est de 350 µm. Sous l'effet des contraintes internes, l'anneau s'ouvre (Figure 5-5). Il est alors possible de remonter à la différence des contraintes résiduelles dans la direction orthoradiale en comparant le diamètre initial avant découpe et le diamètre à l'état relâché.

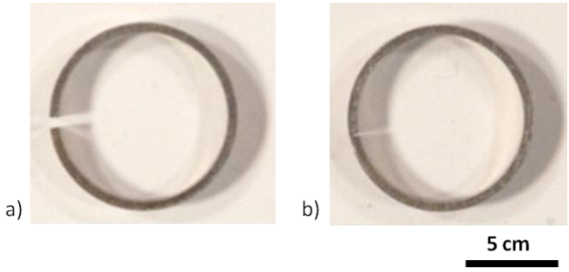


Figure 5-5 : Nuance ferritique Fe-14Cr-1W : éprouvettes orthoradiales a) brute d'écrouissage, et b) après détensionnement à 1200°C/1h.

- *Hypothèses de calcul :*

Comme précédemment, on fait l'hypothèse d'un état de contraintes isotrope transverse ($\sigma(r,z)$) et d'un gradient linéaire de contraintes dans l'épaisseur (Figure 5-6). La géométrie des anneaux, suffisamment fins, permet de faire l'hypothèse d'une faible redistribution des contraintes longitudinales aux extrémités (σ_{zz}~0). Les sections transversales sont constantes et petites devant la circonférence de l'anneau.

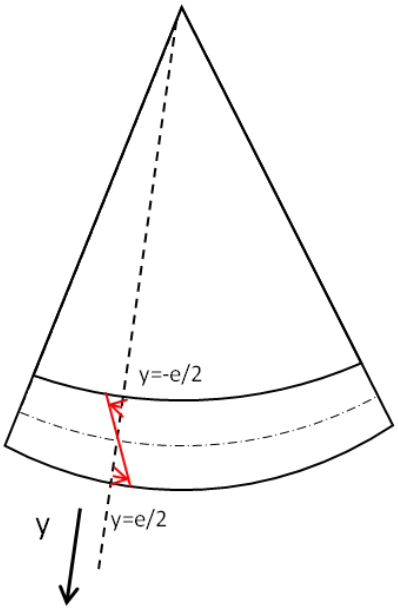


Figure 5-6 : Schéma du profil des contraintes internes dans l'épaisseur de l'anneau et repère utilisé pour le calcul de la déformation.

CONFIDENTIEL

- *Calcul de la contrainte orthoradiale maximale* $\sigma_{\theta\theta}^{\max}$ *:*

La déformation $\varepsilon_{\theta\theta}(y)$ correspond à la déformation en un point situé à une distance *y* de la fibre neutre. Il est possible de schématiser un arc par une poutre circulaire (Figure 5-7).

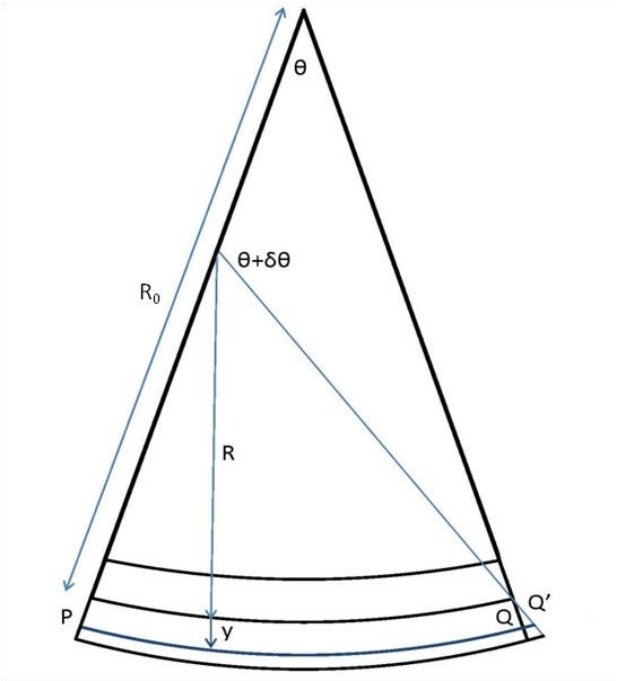


Figure 5-7 : Schéma de la poutre circulaire avant et après relaxation des contraintes orthoradiales.

La déformation $\varepsilon_{\theta\theta}(y)$ est alors définie par :

$$\begin{cases} \varepsilon_{\theta\theta}(y) = \dfrac{PQ' - PQ}{PQ} \\ \varepsilon_{\theta\theta}(y) = \dfrac{(R+y)(\theta+\delta\theta) - (R_0+y)\theta}{(R_0+y)\theta} \\ \varepsilon_{\theta\theta}(y) = \dfrac{R(\theta+\delta\theta) - R_0.\theta + y.\theta}{(R_0+y)\theta} \end{cases}$$

La longueur de l'arc au niveau de la fibre neutre est égale à :

$$R(\theta+\delta\theta) = R_0.\theta$$

CONFIDENTIEL

D'où

$$\begin{cases} \varepsilon_{\theta\theta}(y) = \dfrac{y.\delta\theta}{(R_0 + y)\theta} \\ \delta\theta = \theta \dfrac{R_0 - R}{R} \end{cases}$$

De plus, l'épaisseur de l'anneau est très faible devant son rayon (500 µm contre 5 mm), donc $y << R_0$ et $R_0 + y \approx R_0$.

Nous obtenons alors la déformation :

$$\varepsilon_{\theta\theta}(y) = y.(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0})$$

La contrainte maximale est déterminée en appliquant la loi de Hooke en surface ($y = e/2$ avec e = 500 µm, épaisseur du tube) :

$$\begin{cases} \sigma_{\theta\theta}(y) = E.\varepsilon_{\theta\theta}(y) \\ \sigma_{\theta\theta}(y) = E.y.(\dfrac{1}{R} - \dfrac{1}{R_0}) \\ \sigma_{\theta\theta}^{\max} = E.\dfrac{e}{2}.(\dfrac{1}{R} - \dfrac{1}{R_0}) \end{cases}$$

La mesure par ombroscopie laser des diamètres avant et après incision permet de déterminer les rayons *R* et R_0 et d'en déduire la contrainte orthoradiale maximale (*cf.* exemple en annexe 15).

<u>*Géométrie des éprouvettes anneaux pour les contraintes orthoradiales :*</u>

Plusieurs hauteurs d'anneaux ont été testées pour la détermination des contraintes orthoradiales dans le tube ferritique à l'état écroui K12-M1 (Figure 5-8).

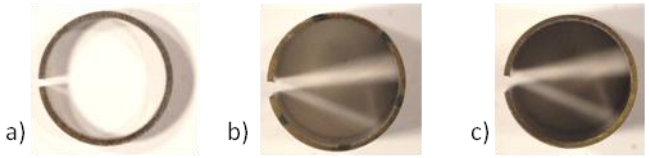


Figure 5-8 : Eprouvettes anneaux de la nuance ODS ferritique Fe-14Cr-1W issue de la gamme haute température brut d'écrouissage (K12-M1) : a) anneau court (2 mm), b) anneau moyen (17 mm) et c) anneau long (25 mm).

Il apparaît que la contrainte maximale calculée à partir des mesures de l'anneau de 2 mm de long, de l'ordre de la centaine de MPa, est minimisée. La valeur est bien plus grande pour l'anneau moyen de 17 mm (270 MPa), et encore supérieure pour l'anneau long de 25 mm (285 MPa). Cependant, on

CONFIDENTIEL

observe une saturation de l'augmentation de la valeur mesurée entre l'anneau moyen et l'anneau long (Tableau 5-1).

Nuance	Traitements thermomécaniques	Etat métallurgique	Code SRMA	$\sigma_{\theta\theta}$ anneau court (L = 2 mm)	$\sigma_{\theta\theta}$ anneau moyen (L = 17 mm)	$\sigma_{\theta\theta}$ anneau long (L = 25 mm)
Fe-14Cr-1W	Brut de laminage (50%)	Ferritique écroui	K12-M1	120	270	285

Tableau 5-1 : Valeurs des contraintes internes orthoradiales pour trois géométries d'anneaux du tube ODS ferritique issu de la gamme haute température à l'état écroui (code SRMA K12-M1).

Il ressort de cette comparaison que la relaxation des contraintes longitudinales sur un anneau court induit une redistribution des contraintes qui tend à minimiser la valeur mesurée dans la direction orthoradiale. Pour une longueur d'anneau suffisamment grande, en l'occurrence, vraisemblablement d'au moins 20 mm, cet effet est limité.

Pour des raisons de disponibilité d'échantillons tubulaires, des anneaux longs n'ont pas pu être obtenu sur toutes les nuances d'intérêt. Certains tubes n'étaient disponibles que sous forme d'anneaux courts. Bien que cette géométrie ne soit visiblement pas adaptée, nous l'avons tout de même conservée, afin de comparer et classer les différentes nuances entre elles.

L'ensemble des valeurs de contraintes internes calculées est rassemblé dans le Tableau 5-2 pour quatre tubes ODS[5] à différentes étapes de leur mise en forme. Les quatre tubes sont disponibles après la dernière passe d'écrouissage, à l'état brut de laminage. Le tube Fe-9Cr-1W de référence (*code SRMA J95-M3*) et le tube Fe-14Cr-1W issu de la gamme haute température (*code SRMA K12-M2*) sont disponibles après un traitement thermique intermédiaire. Le tube Fe-9Cr-1W K30-M1 est disponible à l'état martensitique brut de trempe.

[5]Le tube ODS Fe-9Cr-1W K30-M1 est issu d'une gamme de transformation identique à celle du tube J95-M3 (dit de référence).

CONFIDENTIEL

Nuance	Traitements thermomécaniques	Etat métallurgique	Code SRMA	σ_{zz}	$\sigma_{\theta\theta}$ anneau court	$\sigma_{\theta\theta}$ anneau moyen	$\sigma_{\theta\theta}$ anneau long
Fe-9Cr-1W	Brut de laminage (40%)	Ferritique écroui	J95-M1	800	165	/	/
	40% de laminage + TTh intermédiaire 1050°C/1h + ref. lent	Ferritique	J95-M5	-10	-5	/	/
	40% de laminage + TTh final 1050°C/1h + trempe + 750°C/1h	(Ferrito-)martensitique	J95-M3	0	0	/	/
	Brut de laminage (40%)	Ferritique écroui	K30-M1	685	115	/	250
	40% de laminage + TTh 1050°C/30min + trempe	(Ferrito-)martensitique brut de trempe	K30-M1 + TTh	-30	0	/	/
Fe-14Cr-1W	Brut de laminage (40%)	Ferritique écroui	J37 fissuré	965	/	/	260
	40% de laminage + TTh intermédiaire 1200°C/1h	/	/	/	/	/	/
	40% de laminage + TTh final 750°C/1h	Ferritique écroui revenu	J37	280	-20	/	/
	Brut de laminage (50%)	Ferritique écroui	K12-M1	850	120	270	285
	50% de laminage + TTh intermédiaire 1200°C / 1h	Ferritique	K12-M1 + TTh	-45	-75	/	-55
	50% de laminage + TTh final 750°C/1h	Ferritique écroui revenu	K12-M2	-35	-20	/	-50

Tableau 5-2 : Valeurs des contraintes internes longitudinales et orthoradiales pour quatre tubes ODS (nuance martensitique Fe-9Cr-1W et nuance ferritique Fe-14Cr-1W).

Les valeurs obtenues sont cohérentes et inférieures à la limite élastique de ces nuances ODS, comprise entre 1000 MPa et 1400 MPa à température ambiante.

5.1.1.1. Contraintes résiduelles à l'état brut de laminage

Bien que les nuances considérées soient sensiblement différentes, on note que pour des taux de réduction de section équivalents, les contraintes résiduelles à l'état brut de laminage sont du même ordre de grandeur pour les quatre tubes considérés. Dans les états les plus écrouis, les contraintes longitudinales sont beaucoup plus importantes que les contraintes orthoradiales ($\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} \approx 3$). Par exemple, le tube J37 présente une contrainte de plus de 950 MPa dans la direction longitudinale et environ 300 MPa dans la direction orthoradiale.

Il est intéressant de noter que la simulation numérique de la déformation par laminage HPTR d'aciers ODS réalisée par E. Vanegas a aboutit à des tendances similaires. En utilisant des capteurs numériques au sein d'un maillage éléments finis, il a pu estimer les contraintes internes sur une section du tube après plusieurs coups de cages. Pour une telle estimation, la loi de comportement,

CONFIDENTIEL

implémentée pour la simulation et déterminée à partir d'essais de fatigue oligocyclique (*cf.* annexe 14), influe sur le résultat final [Vanegas 2011].

Les résultats numériques ne sont pas directement comparables aux mesures macroscopiques décrites précédemment pour plusieurs raisons. L'hypothèse, avancée pour le calcul macroscopique, d'un état de contrainte indépendant de l'angle θ n'est pas respectée. De plus, la modélisation numérique donne l'état de contraintes sur une section définie du tube : pour se rapprocher des conditions du calcul macroscopique, il faudrait intégrer les valeurs numériques sur une longueur de tube équivalente à celle des languettes et récupérer en tous points de la surface la valeur de la contrainte longitudinale maximale. La mise en place d'une campagne expérimentale de détermination locale des contraintes résiduelles par diffraction de rayons X permettrait de confronter directement les résultats numériques et expérimentaux. Ce travail a été initié, mais l'analyse des résultats n'a pas encore abouti.

Cependant, la tendance entre les résultats numériques et le calcul macroscopique est semblable, avec des valeurs de contraintes longitudinales bien supérieures à celles des contraintes dans la direction orthoradiale (Figure 5-9).

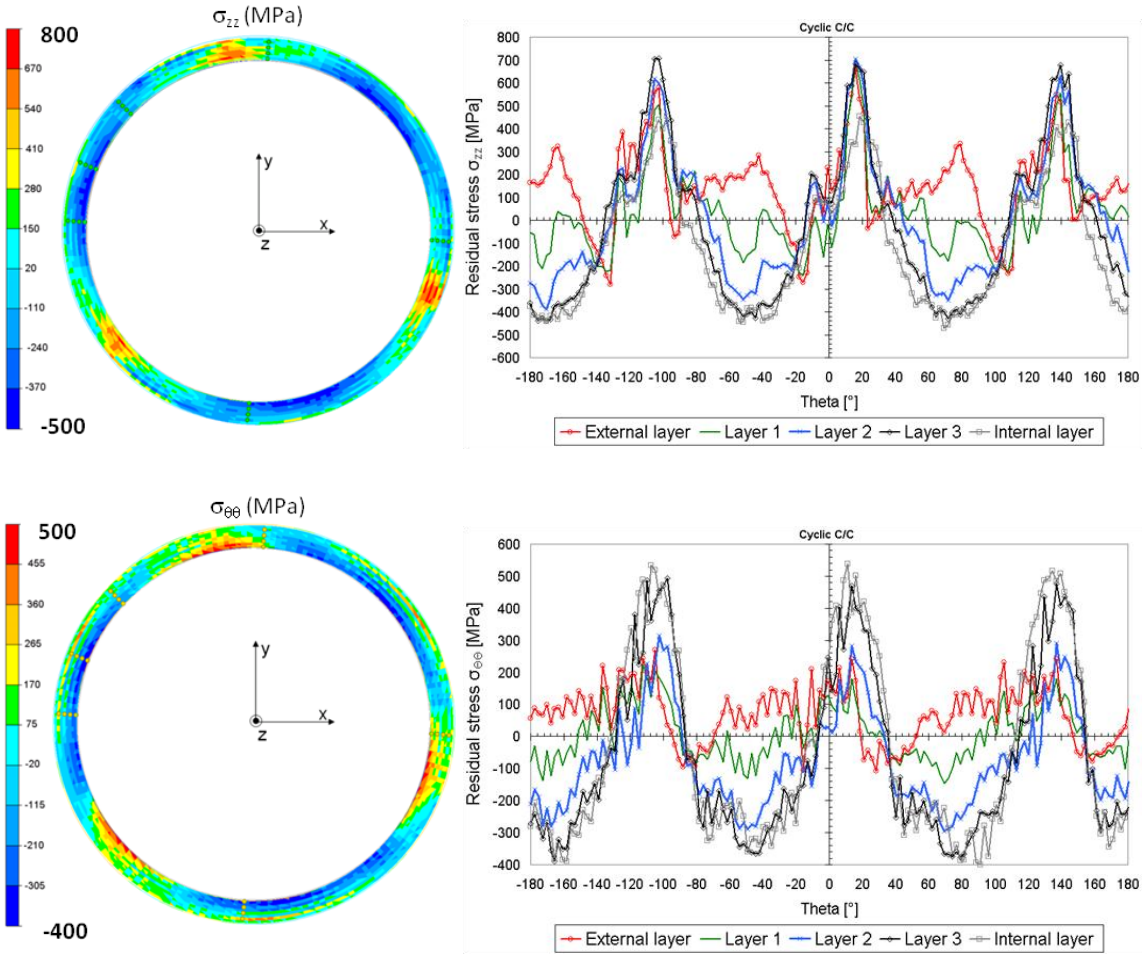


Figure 5-9 : Contraintes résiduelles dans les directions longitudinale (σ_{zz}) et orthoradiale ($\sigma_{\theta\theta}$) [Vanegas 2011].

Vis-à-vis de l'endommagement, on s'attend à voir d'éventuelles fissures s'ouvrir dans la direction où les contraintes sont les plus grandes, que ce soit pendant ou après le laminage. En l'occurrence, les

CONFIDENTIEL

fissures devraient avoir tendance à s'ouvrir sous l'effet des contraintes longitudinales et donc à se propager dans la direction orthoradiale. Or, expérimentalement, les fissures observées sur le tube ODS ferritique J37 brut de laminage sont longitudinales (*cf.* chapitre 3). Ce comportement peut être expliqué par la présence d'une morphologie très marquée, avec des alignements d'inclusions et un allongement des grains dans la direction longitudinale. Ce type de microstructure présente généralement des ténacités beaucoup plus faibles sous sollicitations orthoradiales, ce qui pourrait justifier une propagation de fissure longitudinale, même pour des contraintes orthoradiales réduites.

5.1.1.2. Efficacité des traitements thermiques intermédiaires

La comparaison des contraintes résiduelles avant et après le traitement thermique intermédiaire permet d'évaluer l'efficacité du détensionnement.

Le tube Fe-9Cr-1W brut d'écrouissage (*code SRMA J95-M1*) présente une contrainte maximale dans la direction longitudinale de 800 MPa et une contrainte maximale orthoradiale de 165 MPa. Après le traitement thermique intermédiaire réalisé à 1050°C pendant 1 heure et suivi d'un refroidissement lent (*code SRMA J95-M5*), les contraintes sont négligeables dans les deux directions. L'austénitisation de la ferrite écrouie permet d'effacer les contraintes résiduelles dans le matériau (Figure 5-10). D'ailleurs, si l'on considère le tube martensitique brut de trempe (*code SRMA K30-M1+TTh*), le résultat est équivalent, avec une relaxation totale des contraintes résiduelles.

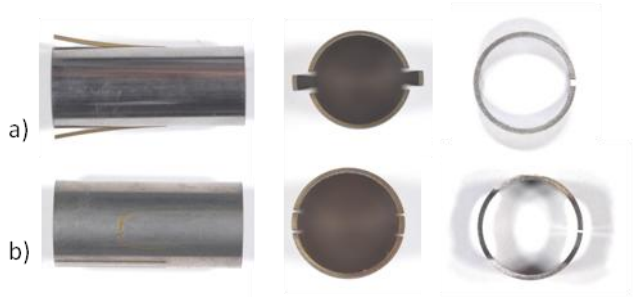


Figure 5-10 : Eprouvettes de la nuance ODS martensitique Fe-9Cr-1W : a) brut d'écrouissage (J95-M1), et b) après recuit à 1050°C/1h suivi d'un refroidissement lent (J95-M5).

Le tube Fe-14Cr-1W issu de la gamme haute température dans son état brut d'écrouissage (*code SRMA K12-M1*) présente des contraintes résiduelles très importantes : 850 MPa dans la direction longitudinale et 120 MPa dans la direction orthoradiale. Après le recuit de détensionnement, réalisé à haute température (1200°C pendant 1 heure), les contraintes sont bien plus faibles, voire compressives. Le recuit intermédiaire semble efficace pour relâcher les contraintes résiduelles issues des passes de laminage (Figure 5-11).

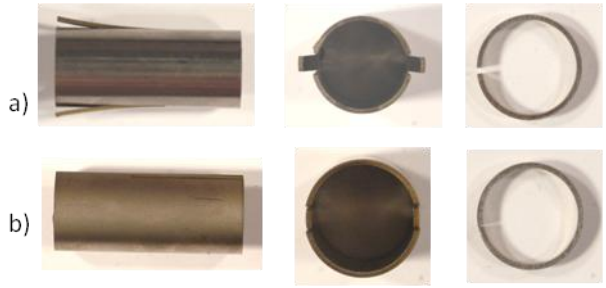


Figure 5-11 : Eprouvettes de la nuance ODS ferritique Fe-14Cr-1W, tube issu de la gamme haute température : a) brut d'écrouissage (K12-M1), et b) après recuit à 1200°C/1h suivi d'un refroidissement lent (K12-M1+TTh).

CONFIDENTIEL

5.1.1.3. Contraintes résiduelles dans le tube final

La méthode exposée permet de déterminer les contraintes résiduelles macroscopiques dans le tube final, contraintes qui auront sûrement un impact important sur la durée de vie, notamment en fluage, du tube de gainage. Dans la perspective d'une production industrielle, l'évaluation des contraintes résiduelles dans le tube final sera nécessaire.

Pour les deux nuances Fe-14Cr-1W, on ne dispose pas de l'ensemble des données pour être exhaustif. Deux comportements distincts sont observables : les deux tubes bruts de laminage présentent des niveaux de contraintes résiduelles proches ; en revanche après un revenu de 1 heure à 750°C, le tube J37 conserve des contraintes résiduelles importantes (σ_{zz} ~ 300 MPa, ce qui représente plus de 20% de la limite élastique), alors qu'elles sont négligeables dans le tube K12-M2. La microstructure du tube J37, très anisotrope et fibrée, semble beaucoup plus propice à stocker les contraintes résiduelles que la microstructure du tube K12-M2.

A l'état final, les tubes J95-M3 (Fe-9Cr-1W) et K12-M2 (Fe-14Cr-1W issu de la gamme haute température) présentent des contraintes résiduelles négligeables en regard des valeurs dans l'état brut d'écrouissage. Les différences entre les trois tubes finis sont clairement visibles sur la Figure 5-12.

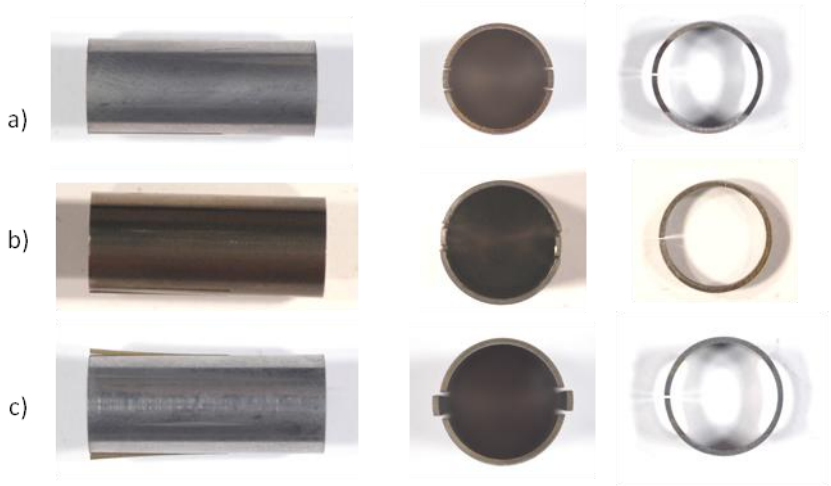


Figure 5-12 : Eprouvettes de contraintes internes longitudinales et orthoradiales pour trois tubes ODS : a) nuance martensitique Fe-9Cr-1W (code SRMA J95-M3), b) nuance ferritique Fe-14Cr-1W tube issu de la gamme haute température (code SRMA K12-M2) et c) nuance ferritique Fe-14Cr-1W tube issu de la gamme basse température (code SRMA J37).

La Figure 5-13 compare les propriétés de traction des différents tubes en signalant les contraintes résiduelles mesurées. Il n'est pas possible de corréler directement la ductilité du matériau aux contraintes résiduelles : le tube K30-M1, brut de laminage, présente à la fois des contraintes internes importantes et une ductilité similaire voire meilleure que celle des nuances ferritiques partiellement détensionnées. La présence des contraintes résiduelles ne permet pas à elle seule d'expliquer une apparition plus précoce de l'endommagement pour le tube J37. L'homogénéité de la microstructure, la dureté du matériau et sa limite élastique sont aussi à considérer.

CONFIDENTIEL

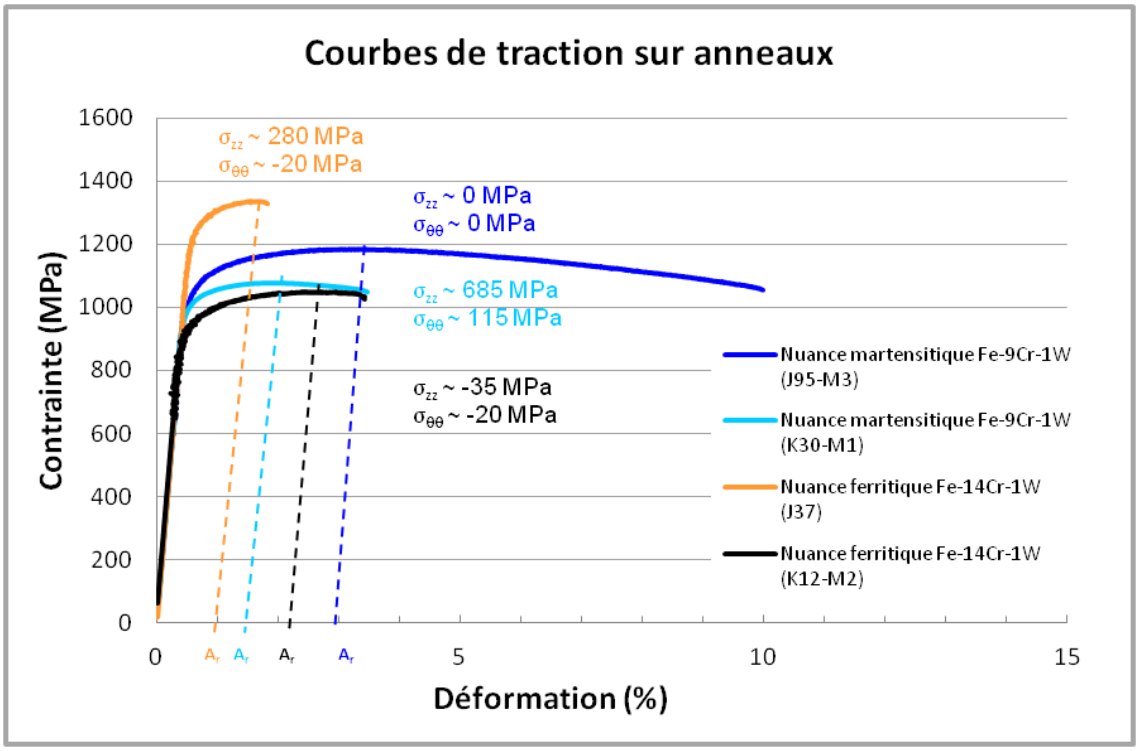


Figure 5-13 : Courbes de traction sur anneaux des quatre tubes ODS J95-M3 et K30-M1 (Fe-9Cr-1W), J37 et K12-M2 (Fe-14Cr-1W).

En conclusion, la détermination des contraintes résiduelles macroscopiques nous montre que lorsque la nuance mise en forme à froid présente une **transformation de phases**, alors elle peut être **restaurée très efficacement par un passage dans le domaine austénitique**. Pour les nuances ferritiques, on ne peut pas affirmer qu'un recuit à 1200°C pendant 1 heure permette d'éliminer toutes les contraintes résiduelles. En revanche, si le recuit consiste en un simple revenu à 750°C pendant 1 heure, alors le comportement dépend de la microstructure initiale.

5.1.2. Evolution des niveaux de dureté

Les niveaux de dureté des trois grammes de fabrication présentées dans les chapitres précédents sont rassemblés sur la Figure 5-14.

CONFIDENTIEL

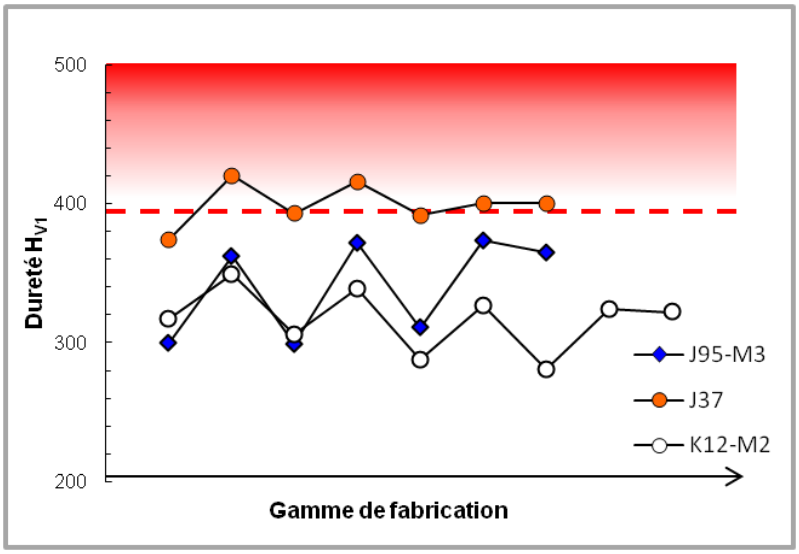


Figure 5-14 : Evolution des niveaux de dureté pour la nuance ODS martensitique (code SRMA J95-M3) et deux tubes de la nuance ODS ferritique (code SRMA J37 et K12-M2).

Malgré des options de mise en forme similaires, les deux tubes ferritiques J37 et K12-M2 présentent une évolution très différente. Le traitement thermique initial du tube K12-M2 est réalisé à 1250°C pendant 30 minutes, c'est-à-dire seulement 100°C au-dessus du traitement thermique initial du tube J37 (Tableau 5-3). Les valeurs de dureté du tube J37 sont très élevées, et oscillent autour de la valeur critique des 400 H_{V1}. Au contraire, le tube K12-M2 présente un niveau de dureté considérablement plus faible, dès l'étape du recuit initial.

Nuance	Code SRMA	Traitement thermique initial	Traitements thermiques intermédiaires	Traitement thermique final	Taux de réduction par passe
Fe-9Cr-1W	Tube J95-M3	1050°C/1h + refroidissement lent	1050°C/1h + refroidissement lent	1050°C/30min + refroidissement rapide + 750°C/1h	~20-25%
Fe-14Cr-1W	Tube K12-M2	1250°C/30min + refroidissement lent	1200°C/1h + refroidissement lent	750°C/1h	~20-40%
	Tube J37	1150°C/30min + refroidissement lent	1200°C/1h + refroidissement lent	750°C/1h	~20-25%

Tableau 5-3 : Conditions de mise en forme pour les gammes des trois tubes ODS J95-M3 (Fe-9Cr-1W), J37 et K12-M2 (Fe-14Cr-1W).

La faible différence de température semble avoir un impact considérable sur la déformabilité du tube. Les traitements thermiques intermédiaires, réalisés à 1200°C pendant 1 heure pour les deux tubes n'ont pas le même effet sur le niveau de dureté. On retrouve ce qui a été observé pour l'analyse des contraintes internes. Le tube K12-M2 est détensionné plus efficacement : la baisse de dureté est plus importante que pour le tube J37.

CONFIDENTIEL

La différence de traitement thermique initial (1250°C/30min pour le tube K12-M2 contre 1150°C pour le tube J37) semble induire une **évolution brutale** de la microstructure qui expliquerait un comportement significativement différent entre les deux tubes (*cf.* chapitre 3). Une différence dans la morphologie des grains, dans la nature des joints de grains, la présence d'hétérogénéités locales, une évolution de la texture cristallographique ou même une perte de cohérence des nano-phases avec la matrice induisant une croissance brutale des grains pourraient être à l'origine de ce changement de comportement.

Il serait donc intéressant d'effectuer des analyses plus fines de la microstructure des deux tubes ferritiques pour obtenir des éléments de réponse : des clichés en Microscopie Electronique en Transmission permettraient, par exemple, d'évaluer la cohérence des précipités avec la matrice.

5.1.2.1. Equivalence Temps-Température

La dureté du matériau conditionne fortement sa déformabilité à froid. La campagne de la maîtrise du niveau de dureté des nuances ODS ferritiques en fonction de la durée et de la température du traitement thermique est décrite en détails au chapitre 3. Il ressort de ces résultats qu'il est possible de définir une équivalence Temps-Température. L'équivalence Temps-Température proposée s'appuie sur la description de Hollomon et Jaffe [Hollomon 1945], largement utilisée en métallurgie [Wan 2005]-[Janjuševic 2009]. A partir de la forme des lois de diffusion reliant le temps et la température, ils ont proposé une équation dans laquelle la dureté suit une loi similaire :

$$H_V = f(t.e^{-\frac{Q}{RT}})$$

Où H_V est la dureté Vickers, t la durée de maintien en température exprimée en secondes, T la température de recuit, Q l'énergie d'activation, et R la constante des gaz parfaits.

Hollomon et Jaffe proposent de simplifier cette relation et de l'écrire :

$$H_V \propto T.(c + \log t)$$

A l'origine, la dépendance de la constante c avec la composition de l'acier, notamment avec la teneur en carbone, a été étudiée en détails [Hollomon 1945]. Il est possible de la déduire des résultats expérimentaux en utilisant l'égalité suivante :

$$\begin{cases} T_1(c + \log t_1) = T_2(c + \log t_2) \\ \text{D'où } c = \dfrac{T_2 \log t_2 - T_1 \log t_1}{T_1 - T_2} \end{cases}$$

Sur une gamme de température comprise entre 1050°C et 1450°C, et pour des temps de maintien de 30 minutes à 5 heures, la valeur de la constante c pour la nuance ODS ferritique Fe-14Cr-1W est de 26. Il est alors possible de rassembler les résultats expérimentaux dans un graphe reliant la dureté à un équivalent temps-température (Figure 5-15).

CONFIDENTIEL

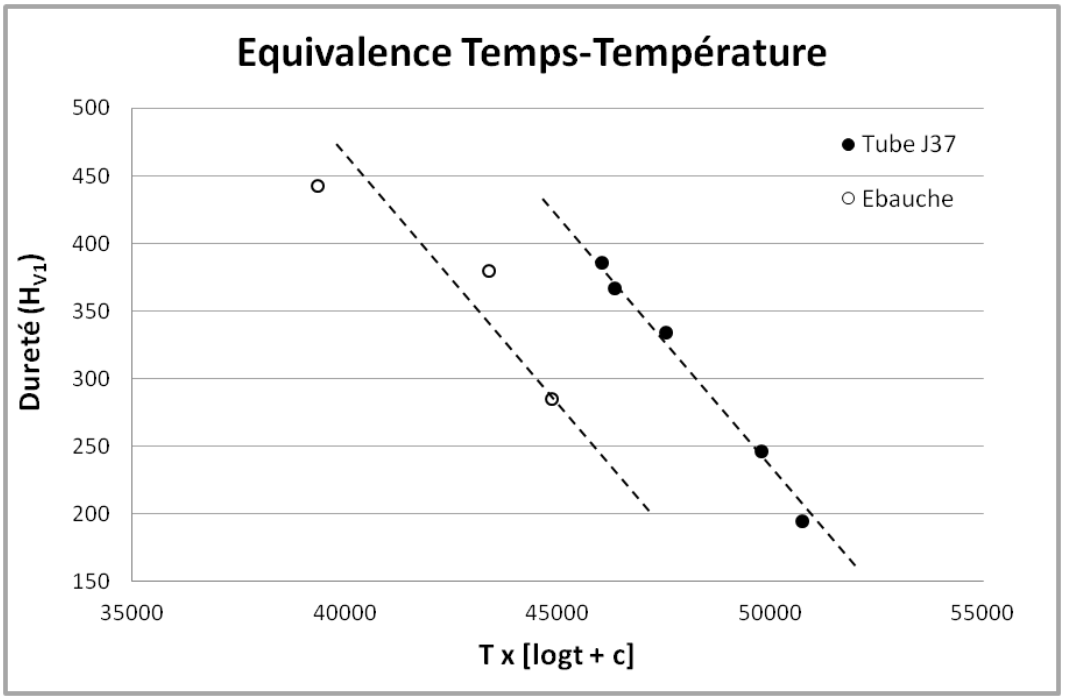


Figure 5-15 : Equivalence temps-température (paramètre Hollomon-Jaffe) pour deux états métallurgiques (ébauche tubulaire et tube fini) de la nuance ODS ferritique Fe-14Cr-1W.

La définition de cette équivalence Temps-Température permet, en cas de nouvelle production, de définir facilement le traitement thermique à réaliser pour atteindre le niveau de dureté souhaité. On note aussi que, pour les deux états métallurgiques, les points de dureté s'alignent sur deux courbes avec le même coefficient directeur : un même mécanisme d'adoucissement semble être activé lors des recuits dans les deux états.

5.2. Evolution de la microstructure

L'évolution microstructurale des tubes ODS est décrite en détails dans les chapitres 3 et 4. L'objectif de ce paragraphe est de mettre en avant les similitudes et les différences d'évolution entre le tube ODS martensitique et les deux tubes ODS ferritiques.

5.2.1. Taille des grains

Le tube ODS martensitique J95-M3 est caractérisé par un état ferrito-martensitique à l'issue du traitement thermique final. La microstructure finale est biphasée : elle présente à la fois de fines lattes de martensite de 300 nm de large pour quelques microns de long (Figure 5-16), et quelques grains de ferrite.

Le tube ODS ferritique issu de la gamme basse température J37 présente une microstructure anisotrope, caractérisée par des grains fins et allongés dans le sens du laminage, avec des largeurs de 300 à 400 nm pour quelques microns de long (Figure 5-17). La morphologie de ces grains ferritiques écrouis est semblable à celle des lattes de martensite du tube J95-M3.

Le deuxième tube ODS ferritique, issu de la gamme haute température K12-M2 présente deux morphologies distinctes : des grains ferritiques écrouis, fins et allongés dans la direction du laminage, avec des largeurs de 500 à 600 nm pour quelques microns de long ; et des grains équiaxes, d'environ 500 nm de large, caractérisés par une densité de dislocations plus faibles (Figure 5-18).

CONFIDENTIEL

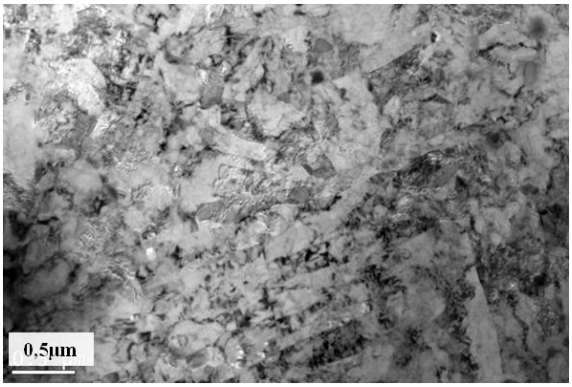


Figure 5-16 : Clichés MET du tube final ODS 9Cr-1W issu de la gamme de référence (code SRMA J95-M3) : lattes de martensite.

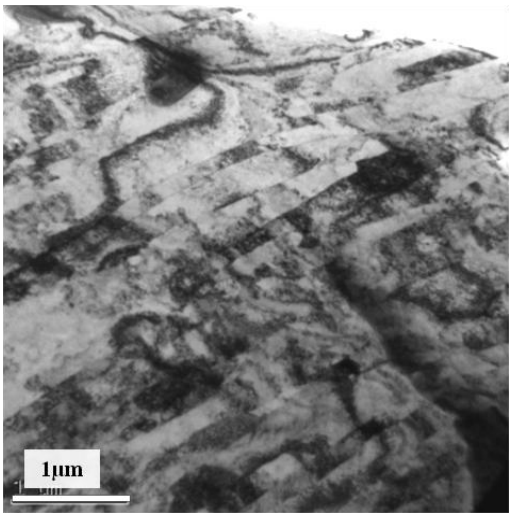


Figure 5-17 : Cliché MET du tube final ODS 14Cr-1W issu de la gamme basse température (code SRMA J37) : grains ferritiques écrouis.

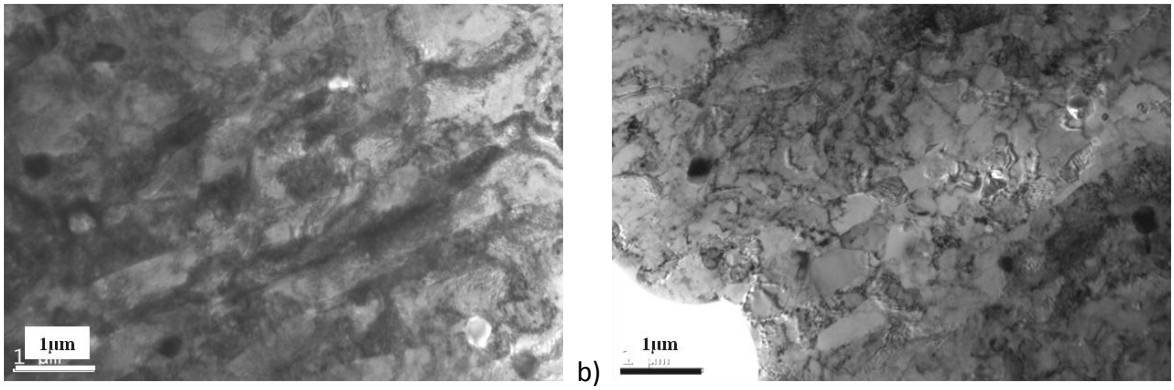


Figure 5-18 : Clichés MET du tube final ODS Fe-14Cr issu de la gamme haute température (code SRMA K12-M2) : a) grains ferritiques écrouis, et b) grains équiaxes.

Globalement les microstructures des nuances ferritiques sont plus hétérogènes, à toutes les étapes de la gamme de transformation, que les microstructures des nuances martensitiques. Dès l'étape de filage à chaud, une répartition anormale (au sens d'une grande dispersion) en termes de taille de grains est détectée dans les ébauches ferritiques. Ces hétérogénéités de microstructure entraînent vraisemblablement des hétérogénéités de déformation (développement de contraintes internes) qui

CONFIDENTIEL

sont défavorables pour la mise en forme, avec une possibilité d'endommagement précoce des tubes ODS ferritiques travaillés à froid.

Pour limiter ces hétérogénéités dans la microstructure finale, les équipes japonaises de JAEA préconisent un traitement thermique final de recristallisation. Cependant, ils indiquent des anomalies de croissance des grains recristallisés ne permettant pas d'obtenir une microstructure homogénéisée. C'est pourquoi ils privilégient leur nuance ODS martensitique Fe-9Cr-2W, dont la mise en forme à froid est facilité par la présence d'une transformation de phases α/γ [Inoue 2007].

5.2.2. Taille des nano-précipités

Le Tableau 5-4 rassemble tous les résultats de la campagne de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) qui permettent d'évaluer l'évolution de la nanostructure des nuances ODS martensitique et ferritique. On rappelle que f_{pT} représente la fraction volumique totale, f_{pi} la fraction volumique d'une population donnée et N_{pi} est le nombre de particules d'une population donnée par unité de volume.

Nuance	**Etat métallurgique**	f_{pT} (%)	r_1 (nm)	σ_1 (nm)	f_{p1} (%)	N_{p1} (m^{-3})	r_2 (nm)	σ_2 (nm)	f_{p2} (%)	N_{p2} (m^{-3})
Fe-9Cr-1W	Barre J24	1,7	1,8	0,5	1,2	4.10^{23}	5	1,5	0,5	7.10^{21}
	Tube J95-M3 1050 1h	1,9	2,2	0,6	0,7	$1,2.10^{23}$	5,7	1,5	1,2	$1,3.10^{22}$
	Tube J95-M3 1300 1h	1,6	1,8	0,5	0,2	$5,2.10^{22}$	8	2,7	1,4	$4,8.10^{21}$
Fe-14Cr-1W	Barre F43	1,6	1,4	0,4	1,3	$9,3.10^{23}$	3,9	1,4	0,3	$7,3.10^{21}$
	Tube J37 1050 1h	1,6	2,4	0,5	1,6	$2,4.10^{23}$	/	/	/	/
	Tube J37 1300 1h	1,9	3,5	1	1,9	$8,4.10^{22}$	/	/	/	/

Tableau 5-4 : Résultats de DNPA pour les nuances ODS ferritique (Fe-14Cr-1W) et martensitique (Fe-9Cr-1W).

Pour les quatre tubes analysés en DNPA, le meilleur ajustement est obtenu avec un dépouillement selon une forme d'ellipse pour les précipités les plus gros. Le facteur de forme est compris entre 2 et 2,5. Les valeurs présentées dans le tableau correspondent au rayon moyen équivalent.

Les courbes des Figure 5-19 et Figure 5-20 présentent pour chaque nuance les distributions de taille *h(r)* des nano-renforts pour différents états métallurgiques. L'aire sous la courbe représente la fraction totale de précipités f_{pT}.

CONFIDENTIEL

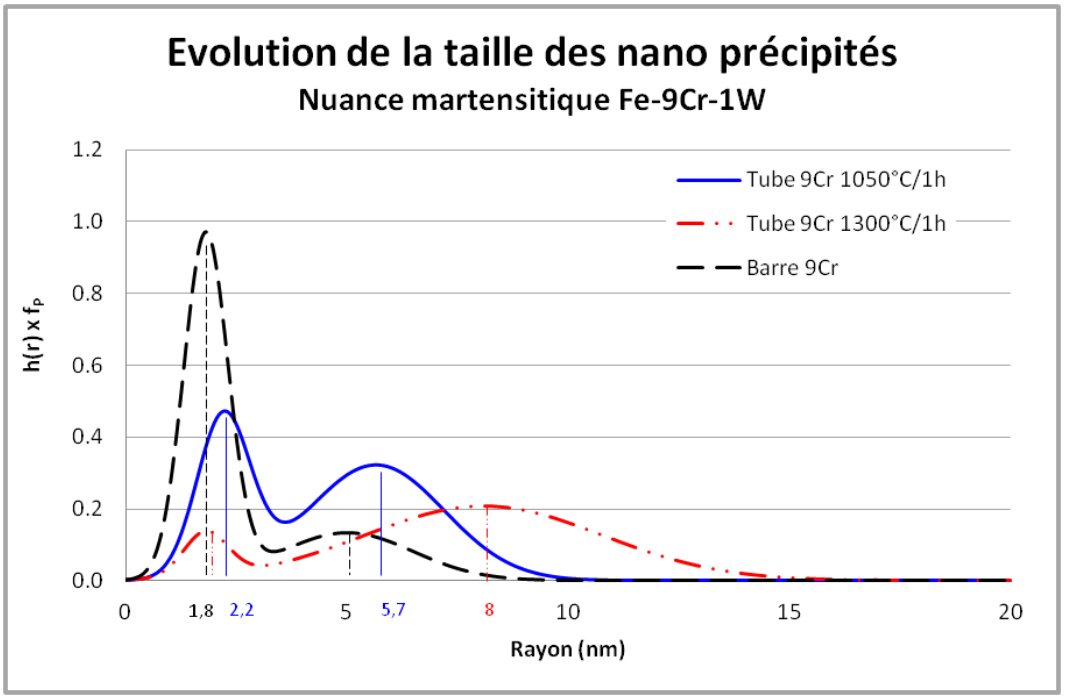


Figure 5-19 : Distribution de taille des nano-renforts dans la barre ODS Fe-9Cr-1W extrudée (code SRMA J24, courbe noire), le tube final ODS Fe-9Cr-1W (code SRMA J95-M3, courbe bleue) et le tube final ODS Fe-9Cr-1W recuit à 1300°C/1h (courbe rouge).

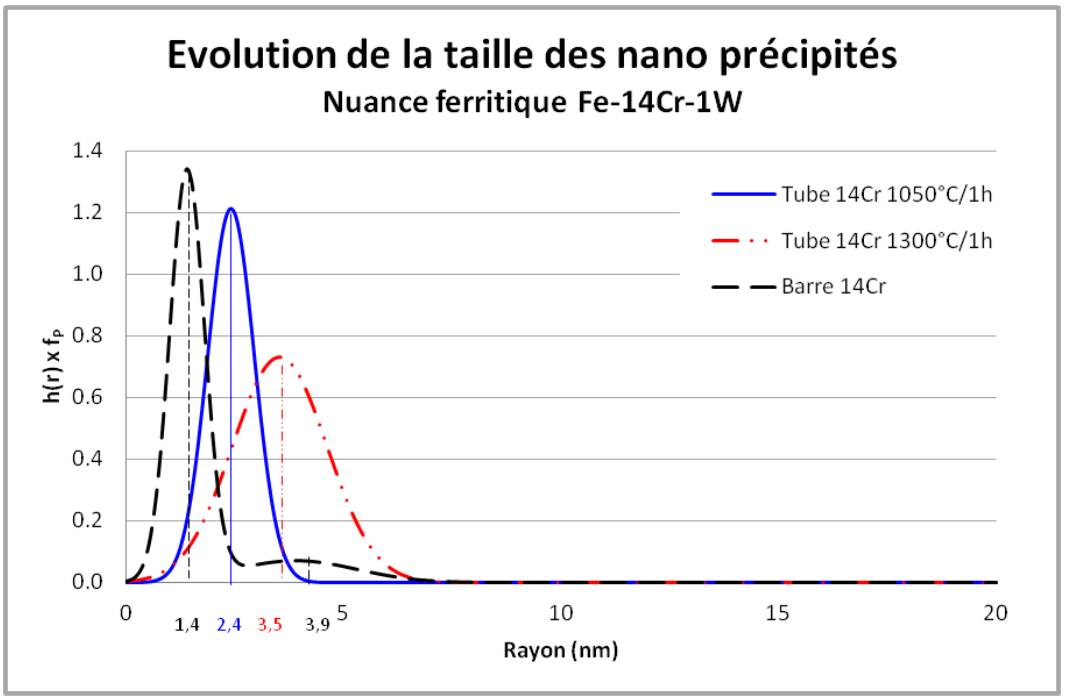


Figure 5-20 : Distribution de taille des nano-renforts dans la barre ODS Fe-14Cr-1W extrudée (code SRMA F43, courbe noire), le tube final ODS Fe-14Cr-1W recuit à 1050°C/1h (courbe bleue) et le tube final ODS Fe-9Cr-1W recuit à 1300°C/1h (courbe rouge).

CONFIDENTIEL

- Evolution de la dispersion nanométrique pendant la gamme de transformation

L'évolution de la taille des nano-précipités pendant la mise en forme à froid est appréhendée à travers la comparaison entre la précipitation dans le tube final et la précipitation dans la barre extrudée, dont l'état métallurgique peut être assimilé à celui de l'ébauche tubulaire. Pour la nuance martensitique Fe-9Cr-1W, le tube J95-M3 est comparé à la barre J24 ; pour la nuance ferritique Fe-14Cr-1W, le tube J37[6] est comparé à la barre F43 [Toualbi 2012].

Le tube J95-M3 présente une distribution de taille caractérisée par deux rayons moyens. Le meilleur ajustement des spectres de DNPA est obtenu pour une population de petits précipités sphériques (rayon moyen de 2,2 nm) et une population de précipités elliptiques plus gros (rayon moyen de 5,7 nm). La barre J24 présente des tailles nano-particules similaires, le meilleur ajustement étant obtenu pour deux populations de précipités sphériques. Les précipités les plus petits sont centrés autour de 1,8 nm, et les plus gros autour de 5 nm. Les fractions volumiques totales sont similaires, de l'ordre de 1,7% pour la barre J24 contre 1,9% pour le tube J95-M3.

Par contre, malgré des tailles de précipités similaires, les fractions volumiques pour chacune des populations sont différentes. La barre présente 70% de précipités centrés autour du petit rayon moyen de 1,8 nm. Au contraire, le tube fini présente seulement 40% de précipités centrés autour du petit rayon moyen de 2,2 nm. La majorité des nano-précipités détectés ont un rayon équivalent moyen de l'ordre de 5,7 nm et, d'après le dépouillement des spectres de DNPA, sont elliptiques. On peut envisager une perte de cohérence des nano-phases, induite par les changements de phase entre les domaines austénitique et ferritique tout au long de la gamme. Le grossissement des nano-phases reste tout de même modéré puisque les distributions de taille sont caractérisées par des rayons similaires : seule la fraction volumique de chaque famille évolue.

Pour la barre ODS ferritique F43, les résultats de DNPA indiquent une population bimodale de petits précipités sphériques : le petit rayon moyen r_1 est de l'ordre de 1,4 nm et le grand rayon moyen r_2 est de 3,9 nm. Cependant, la proportion de petits précipités est bien plus importante : près de 85% des précipités détectés sont centrés autour de 1,4 nm. Le tube J37 recuit à 1050°C pendant 1h présente une seule population de précipités dont le rayon moyen équivalent est trouvé autour de 2,4 nm. Les fractions volumiques totales sont identiques pour les deux états métallurgiques.

Les traitements thermiques réalisés sur le tube ODS ferritique tout au long de la gamme n'ont pas entraîné d'évolution significative de la taille des nano-précipités. Ce résultat indique que malgré des températures élevées (jusqu'à 1200°C), les traitements thermiques n'ont vraisemblablement pas permis la recristallisation du tube au cours de la gamme de transformation : la cohérence des précipités avec la matrice pourrait être conservée et limiter leur coalescence [Ribis 2012].

[6]Pour des raisons de disponibilité d'échantillons, l'état métallurgique du tube ODS ferritique final est légèrement différent du tube J37 puisqu'il a subit un recuit à 1050°C pendant 1 heure. Cependant, le tube ayant été traité jusqu'à 1200°C au cours de sa gamme de mise en forme, un recuit à 1050°C n'induit vraisemblablement pas de changement significatif de la nanostructure.

CONFIDENTIEL

- Résistance à la coalescence

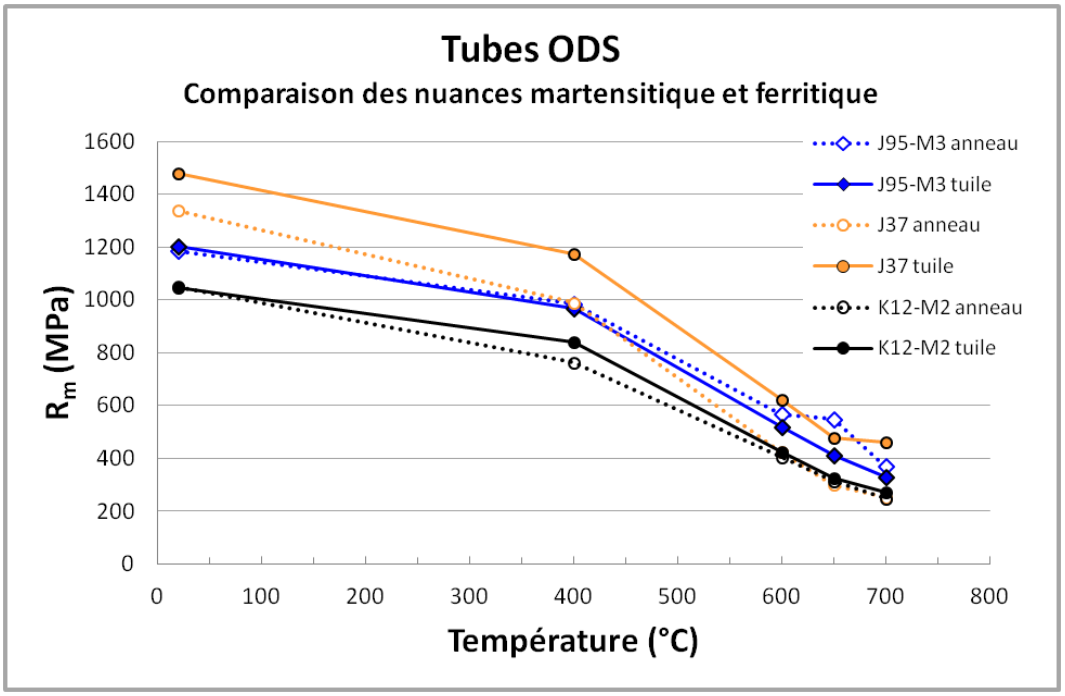
La résistance à la coalescence de chacune des nuances est comparée à 1300°C. Le tube ODS martensitique J95-M3 recuit à 1300°C pendant 1 heure présente un grossissement significatif des nano-précipités. Malgré la présence d'une population bimodale caractérisée par un petit rayon moyen de 1,8 nm et un grand rayon moyen de 8 nm, la grande majorité (90%) des précipités est centrée autour de 8 nm. Au contraire, le tube J37 recuit à 1300°C pendant 1 heure présente une seule population de précipités centrés autour de 3,5 nm.

Il est probable que le recuit n'ayant provoqué ni grossissement des grains ni chute de dureté significative, le tube ODS ferritique ne soit pas recristallisé. Les précipités ont alors pu conserver leur cohérence avec la matrice, limitant fortement toute coalescence. Dans le cas du tube ODS martensitique, la transformation de phase induit vraisemblablement une perte de cohérence des précipités avec la matrice, réduisant leur résistance à la coalescence [Yamamoto 2011]. Une analyse en Microscopie Electronique en Transmission pourrait permettre de vérifier cette hypothèse.

5.3. Relations microstructure/propriétés mécaniques

5.3.1. Propriétés mécaniques finales

Les courbes de la Figure 5-21 présentent les propriétés en traction des trois tubes ODS à l'état final.



CONFIDENTIEL

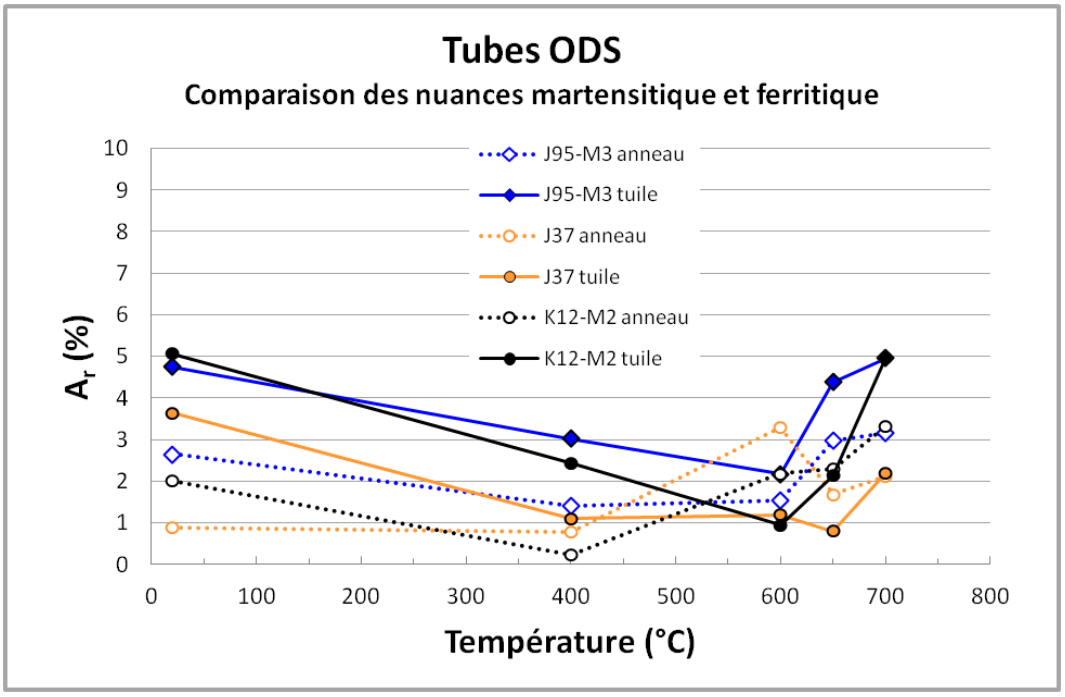


Figure 5-21 : Comparaison des résistances mécaniques du tube ODS martensitique Fe-9Cr-1W (code SRMA J95-M3, courbes bleues) et des tubes ODS ferritique Fe-14Cr-1W (code SRMA J37, courbes oranges et code SRMA K12-M2, courbes noires).

A basse température, les résistances mécaniques sont très différentes selon le tube et la nuance considérés. Le tube ODS ferritique J37, issu de la gamme basse température, est très écroui et présente les résistances les plus élevées. Le tube ODS ferritique K12-M2, issu de la gamme haute température, présente au contraire, les résistances les plus faibles. Par contre, tout comme le tube ODS martensitique J95-M3, le tube K12-M2 est caractérisé par des résistances mécaniques similaires entre les tuiles et les anneaux. Lorsque la température augmente, l'écart entre les résistances mécaniques des différents tubes tend à se réduire. Cela pourrait indiquer un effet prépondérant de la taille des grains (type Hall-Petch) à basse température, qui deviendrait moins important avec l'augmentation de la température [Klueh 2005]. Le tube ODS martensitique J95-M3 présente à haute température des résistances mécaniques similaires, voire meilleures que le tube ODS ferritique très écroui J37.

Les trois tubes sont caractérisés par des allongements répartis faibles : pas plus de 5% d'allongement sur toute la gamme de température dans la direction longitudinale, qui est la direction la plus favorable. Le tube J37 semble le moins ductile.

5.3.2. Modèle de durcissement microstructural

Un modèle de durcissement microstructural a été proposé pour des aciers ODS ferritiques [Ratti 2009]. Sur la base de ce modèle, on cherche à identifier les paramètres microstructuraux prépondérants pour obtenir les meilleures propriétés en traction. Les microstructures des tubes des deux nuances ODS étudiées sont décrites schématiquement et se distinguent principalement par des différences en termes de taille et de morphologie des grains, de taille des nano (et micro) précipités et de densité de dislocations. Ce modèle sert de base pour aider à la définition d'une microstructure idéale sans forcément rechercher un excellent accord avec les résultats expérimentaux.

CONFIDENTIEL

Dans le modèle de M. Ratti, la limite d'élasticité est décrite comme suit [Ratti 2009] :

$$R_{0,2} = M(R + X) + \sigma_v \qquad (5\text{-}1)$$

où *M* est le facteur de Taylor, qui dépend de la texture cristallographique, de la direction de sollicitation. En première approximation, on considèrera la matrice isotrope (*M*~*3*).

R est la contrainte isotrope :

$$R = (\tau_p^2 + \tau_i^2)^{1/2} \qquad (5\text{-}2)$$

où τ_P est la contrainte liée à un mécanisme de type Orowan et τ_i celle liée à l'écrouissage isotrope dû à la forêt de dislocations. Une somme quadratique des termes τ_P et τ_i est nécessaire car les précipités et les dislocations sont en densité similaire.

X est la contrainte cinématique :

$$X = \frac{k_0}{\sqrt{d}} + \sigma_{cin} + \sigma_{rés} \qquad (5\text{-}3)$$

où $\frac{k_0}{\sqrt{d}}$ est la contribution de type Hall-Petch à la contrainte cinématique et σ_{cin} est l'écrouissage cinématique. Selon [Ratti 2009], ce terme dépend de la présence de boucles de dislocations autour des précipités, qui n'ont été que très rarement observées sur des matériaux ODS. Ce terme n'est donc pas quantifiable, et il n'est pas certain que ce mécanisme existe dans les matériaux ODS. En première approximation, il sera négligé pour le calcul. Le terme $\sigma_{rés}$ rassemble l'ensemble des contraintes macroscopiques, issues d'un chargement plastique pouvant être complexe et hétérogène (par exemple en laminage), qui ne peuvent pas être traduites par une description microscopique. Ce terme sera donc aussi négligé pour le calcul.

σ_v est la contrainte visqueuse, liée aux effets de vitesse de déformation. A température ambiante, la contrainte visqueuse est négligeable. Pour les essais à 650°C, on détermine sa valeur minimum grâce à des essais de traction effectués à différentes vitesses de sollicitation [Ratti 2009]. La contrainte visqueuse est de l'ordre de 100 MPa.

L'équation (5-1) devient alors :

$$R_{0,2} = M\left((\tau_p^2 + \tau_i^2)^{1/2} + \frac{k_0}{\sqrt{d}} + \sigma_{cin} + \sigma_{rés} \right) + \sigma_v \qquad (5\text{-}4)$$

CONFIDENTIEL

5.3.3. Calcul du durcissement

Les effets de chaque contribution sur la limite d'élasticité sont quantifiés à température ambiante et à 650°C pour trois tubes ODS : le tube ODS Fe-9Cr-1W dans son état martensitique (*code SRMA J95-M3*), le tube ODS Fe-9Cr-1W dans son état ferritique (*code SRMA J95-M5*), et le tube ODS ferritique Fe-14Cr-1W issu de la gamme basse température[7] (*code SRMA J37*).

Le Tableau 5-5 rassemble les paramètres microstructuraux nécessaires aux calculs. La taille et la fraction volumique des nano-particules sont issues de la campagne de DNPA, tandis que la taille des grains et la densité de dislocations sont déterminées à partir de clichés MET.

Nuance	**Etat métallurgique**	**Code SRMA**	r_i **(nm)**		f_{pi} **(%)**		d **(µm)**	ρ_{disl} **(10^{14} m^{-2})**
Fe-9Cr-1W	Tube martensitique revenu	J95-M3	2,2	5,7	0,7	1,2	0,3	5
	Tube ferritique	J95-M5	2,2	5,7	0,7	1,2	3	0,1
Fe-14Cr-1W	Tube ferritique écroui revenu	J37 + 1050°C/1h	2,4		1,6		0,3	5

Tableau 5-5 : Paramètres microstructuraux

- Durcissement dû à un mécanisme de type Orowan

$$\tau_p = \mu b \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\sqrt{f_{pi}}}{r_i}$$

où μ est le module de cisaillement, b le vecteur de Burgers ($b = 0{,}248$ *nm*), f_{Pi} la fraction volumique d'une population donnée et r_i le rayon moyen d'une population de précipités. Les valeurs du module d'Young E et du module de cisaillement μ varient avec la température.

- Ecrouissage isotrope dû à la forêt de dislocations

$$\tau_i = \alpha \mu b \sqrt{\rho}$$

où α est l'efficacité du durcissement par les dislocations (on prendra $\alpha = 0{,}33$ [Ratti 2009]), et ρ la densité de dislocations, considérée identique à 20°C et 650°C (aucune restauration des dislocations observée, même après un recuit à 1300°C [Ratti 2009].

Le Tableau 5-6 rassemble les valeurs constituant la contrainte isotrope, combinant les effets de mécanisme de type Orowan τ_P et de forêt de dislocations τ_i, obtenues pour les trois états métallurgiques.

[7]Comme précédemment, pour des raisons de disponibilité d'échantillons, l'état métallurgique du tube ODS ferritique final est légèrement différent du tube J37 puisqu'il a subit un recuit à 1050°C pendant 1 heure, qui n'affecte vraisemblablement pas la nanostructure.

CONFIDENTIEL

Nuance	Etat métallurgique	Code SRMA	Température	E (GPa)	μ (GPa)	τ_p (MPa)	τ_i (MPa)
Fe-9Cr-1W	Tube martensitique revenu	J95-M3	20°C	225	87	1080	158
			650°C	170	65	820	120
	Tube ferritique	J95-M5	20°C	225	87	1080	20
			650°C	170	65	820	17
Fe-14Cr-1W	Tube ferritique écroui revenu	J37 + 1050°C/1h	20°C	228	88	1020	160
			650°C	165	63	740	115

Tableau 5-6 : Calcul des valeurs constituant la contrainte isotrope : celle issue d'un mécanisme de type Orowan et celle liée à l'écrouissage isotrope dû à la forêt de dislocations.

- Effet de type Hall-Petch

$$\frac{Mk_0}{\sqrt{d}} = \frac{k}{\sqrt{d}}$$

Une estimation de la valeur de *k*, basée sur des hypothèses simples, est utilisée en première approximation [Friedel 1964] : $k = \frac{1}{5}\mu\sqrt{b}$.

La valeur de *k* change avec la température, car elle dépend du module de cisaillement μ. Comme l'indique le Tableau 5-5, la taille des grains du tube ODS Fe-9Cr-1W dans son état martensitique (*code SRMA J95-M3*) est de l'ordre 300nm : il s'agit en fait de la largeur des lattes de martensite observées au MET. Les grains ferritiques du tube ODS Fe-9Cr-1W dans son état ferritique (*code SRMA J95-M5*) sont plus gros, avec près de 3 microns de diamètre. Le tube ODS ferritique Fe-14Cr-1W issu de la gamme basse température (*code SRMA J37*) présente des grains ferritiques écrouis, de 300 nm de large.

Le Tableau 5-7 rassemble les valeurs intervenant dans le calcul de la contrainte cinématique, calculée à partir d'un effet de taille des grains de type Hall-Petch sur les trois états métallurgiques. Les grains sont considérés équiaxes, ce qui n'est visiblement pas le cas pour le tube ODS J37 (morphologie des grains très fibrée) et pour le tube ODS J95-M3 (lattes de martensite).

Nuance	Etat métallurgique	Code SRMA	Température	*k* (MPa.mm$^{1/2}$)	$\frac{k}{\sqrt{d}}$ (MPa)
Fe-9Cr-1W	Tube martensitique revenu	J95-M3	20°C	8,6	500
			650°C	6,5	375
	Tube ferritique	J95-M5	20°C	8,6	160
			650°C	6,5	120
Fe-14Cr-1W	Tube ferritique écroui revenu	J37 + 1050°C/1h	20°C	8,7	505
			650°C	6,3	365

Tableau 5-7 : Calcul de l'écrouissage cinématique : effet de type Hall-Petch.

CONFIDENTIEL

- Contribution isotrope à la limite d'élasticité

$$R_{0,2}^{iso} = M.R = M.(\tau_p^2 + \tau_i^2)^{1/2} \qquad (5\text{-}5)$$

- Contribution cinématique à la limite d'élasticité

$$R_{0,2}^{cin} = M.X = \frac{k}{\sqrt{d}} \qquad (5\text{-}6)$$

Le Tableau 5-8 récapitule les effets de chaque contribution sur la limite d'élasticité calculée à 20°C et 650°C pour les trois états métallurgiques. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues expérimentalement par des essais de traction dans les directions longitudinale et orthoradiale[8].

Nuance	Etat métallurgique	Code SRMA	Température	$R_{0,2}^{iso}$ (MPa)	$R_{0,2}^{cin}$ (MPa)	σ_v (MPa)	$R_{0,2}^{calc}$ (MPa)	$R_{0,2}^{exp}$ (MPa)
Fe-9Cr-1W	Tube martensitique revenu	J95-M3	20°C	3280	500	0	3780	1070
			650°C	2480	375	100	2955	425
	Tube ferritique	J95-M5	20°C	3250	160	0	3410	765
			650°C	2455	120	100	2675	345
Fe-14Cr-1W	Tube ferritique écroui revenu	J37 + 1050°C/1h	20°C	3100	505	0	3605	1350
			650°C	2245	365	100	2710	360

Tableau 5-8 : Calcul de la limite d'élasticité $R_{0,2}$ et comparaison avec les valeurs expérimentales.

Pour les trois états métallurgiques et les deux températures de calcul, la valeur de la limite d'élasticité calculée est significativement surestimée par rapport à la valeur expérimentale, et ce principalement à cause d'une contribution isotrope surévaluée. Il est vraisemblable que l'interaction entre dislocations et nano-précipités soit mal modélisée par un durcissement de type contournement des dislocations (mécanisme d'Orowan).

D'ailleurs d'autres modèles ont été proposés pour exprimer les interactions entre nano-précipités et dislocations dans les matériaux ODS [Couvrat 2011]-[Zhong 2012]. S. Zhong suggère un changement de mécanisme selon la taille des nano-particules et propose de modéliser la contribution des précipités au durcissement en s'appuyant sur deux cas : un cisaillement par les dislocations des particules les plus fines, vraisemblablement cohérentes avec la matrice ; et un mécanisme de contournement de type Orowan des particules dont la taille est supérieure à 2 nm, taille au-delà de laquelle les particules pourrait être considérées comme incohérentes [Zhong 2012].

[8]Pour simplifier les comparaisons, les valeurs de limite élastique expérimentales correspondent à la moyenne entre $R_{0,2}$ dans la direction longitudinale (traction sur tuiles) et $R_{0,2}$ dans la direction orthoradiale (traction sur anneaux).

CONFIDENTIEL

Comparaison entre les différents états métallurgiques :

Dans un premier temps, les deux tubes ODS Fe-9Cr-1W, qui présentent des états métallurgiques différents, peuvent être considérés. Les valeurs des contributions isotropes $R_{0,2}^{iso}$ sont pratiquement identiques pour les deux états à 20°C et 650°C. En effet, l'état de précipitation est identique et la différence de densité de dislocations a un impact limité sur la valeur de la contrainte isotrope. Ainsi, la différence entre les limites d'élasticité calculées $\Delta R_{0,2}^{calc}$ traduit principalement une différence dans les contributions cinématiques, c'est-à-dire un effet de type Hall-Petch. Le Tableau 5-9 présente les valeurs des écarts entre les limites élastiques calculées et expérimentales des deux états métallurgiques.

Température	$\Delta R_{0,2}^{calc}$ **(MPa)**	$\Delta R_{0,2}^{\exp}$ **(MPa)**
20°C	375	305
650°C	280	80

Tableau 5-9 : Comparaison des résultats entre le tube Fe-9Cr-1W à l'état martensitique (code SRMA J95-M3) et à l'état ferritique (code SRMA J95-M5).

A température ambiante, les valeurs sont pratiquement identiques. La différence de comportement mécanique entre les deux états métallurgiques du tube ODS Fe-9Cr-1W est bien modélisée par un effet de la taille des grains de type Hall-Petch. Lorsque la température augmente, l'écart est plus important. De nouveaux mécanismes, thermiquement activés et non modélisés, sont vraisemblablement à l'origine de cette augmentation de l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

La description schématique de la microstructure du tube ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme basse température (*code SRMA J37*) est proche de celle du tube ODS Fe-9Cr-1W dans son état martensitique (*code SRMA J95-M3*) : les tailles de grains (ou de lattes de martensite) sont identiques, la densité de dislocations est la même et la dispersion nanométrique est proche. Il en résulte des valeurs de limites élastiques calculées semblables pour les deux nuances à 20°C et 650°C. Les valeurs expérimentales, au contraire, sont très différentes pour les deux tubes. A température ambiante, c'est le tube ferritique J37 qui présente la limite élastique la plus grande, alors qu'à 650°C, le tube J95-M3 est caractérisé par une limite d'élasticité bien plus importante (Tableau 5-8).

Le modèle, qui considère une description grossière de la microstructure, ne rend pas compte de cette inversion des tendances. Un certain nombre d'approximations peuvent expliquer ce décalage. Ni l'aspect fibré des grains du tube J37 ni sa texture cristallographique marquée ne sont pris en compte dans le modèle. Les joints des lattes de martensite sont considérés identiques aux joints de grains ferritiques, alors qu'on peut supposer une différence de comportement entre ces microstructures. Enfin, la différence de cohérence des nano-phases avec la matrice ferritique ou martensitique est négligée, alors qu'il est vraisemblable que les nano-particules du tube J37 aient conservé leur cohérence avec la matrice, au contraire des nano-particules du tube J95-M3 qui a vu plusieurs transformations de phase au cours de sa gamme de mise en forme.

De plus, dans le cas d'une nuance martensitique, les dislocations sont générées par la transformation de phase rapide depuis le domaine austénitique (accommodation du réseau cristallin). Elles induisent

CONFIDENTIEL

une augmentation de la résistance mécanique mais sans créer de contraintes résiduelles macroscopiques (*cf.* état de contraintes du tube brut de trempe dans le Tableau 5-2). Dans le cas d'une nuance ferritique écrouie, les dislocations sont issues directement de la mise en forme et induisent aussi une augmentation de la résistance mécanique. Cependant, la distribution spatiale des déformations plastiques mène à l'apparition de contraintes résiduelles. Le modèle, s'il prend en compte l'effet d'une densité de dislocations sur la résistance mécanique, échoue à décrire cette différence d'état de contraintes résiduelles. Le terme $\sigma_{rés}$, négligé ici, devrait donc pouvoir être évalué.

Le modèle proposé permet de rendre compte, qualitativement, de l'effet de type Hall-Petch, mais d'une manière générale, pour déterminer une microstructure optimale vis-à-vis des propriétés de traction, de nombreux paramètres microstructuraux sont à considérer : taille et morphologie des grains, densité de dislocations, état de contraintes résiduelles, taille et fraction volumique des nano-précipités, mécanismes d'interaction entre dislocations et précipités, texture cristallographique. Il serait intéressant de pouvoir les faire varier indépendamment. Pour cela, il faudrait mettre en place une campagne expérimentale spécifique permettant d'obtenir les différentes microstructures d'intérêt.

Par exemple, dans le cas de la nuance ODS Fe-9Cr-1W, on peut facilement obtenir différents états de précipitation en provoquant des traitements thermiques à haute température induisant une forte coalescence des nano-phases (*cf.* gamme haute température du chapitre 4). De plus, différents états métallurgiques sont disponibles pour cette nuance : l'état ferritique écroui, l'état austénitisé brut de trempe, l'état martensitique revenu.

De nombreuses microstructures modèles sont envisageables (Figure 5-22) et, dans le cas de la nuance martensitique, certaines sont facilement atteignable expérimentalement. En faisant varier la fraction de renforts lors du co-broyage, la taille du grain austénitique, la densité de nano-précipités et la fraction de martensite grâce à la vitesse de refroidissement, ces microstructures modèles pourraient être comparées deux à deux afin d'évaluer l'effet de chacun des paramètres microstructuraux indépendamment les uns des autres, et déterminer une microstructure optimale vis-à-vis des propriétés de traction. La base de données accumulée permettrait de comprendre ce vers quoi il faut tendre pour aller vers une microstructure complètement optimisée.

CONFIDENTIEL

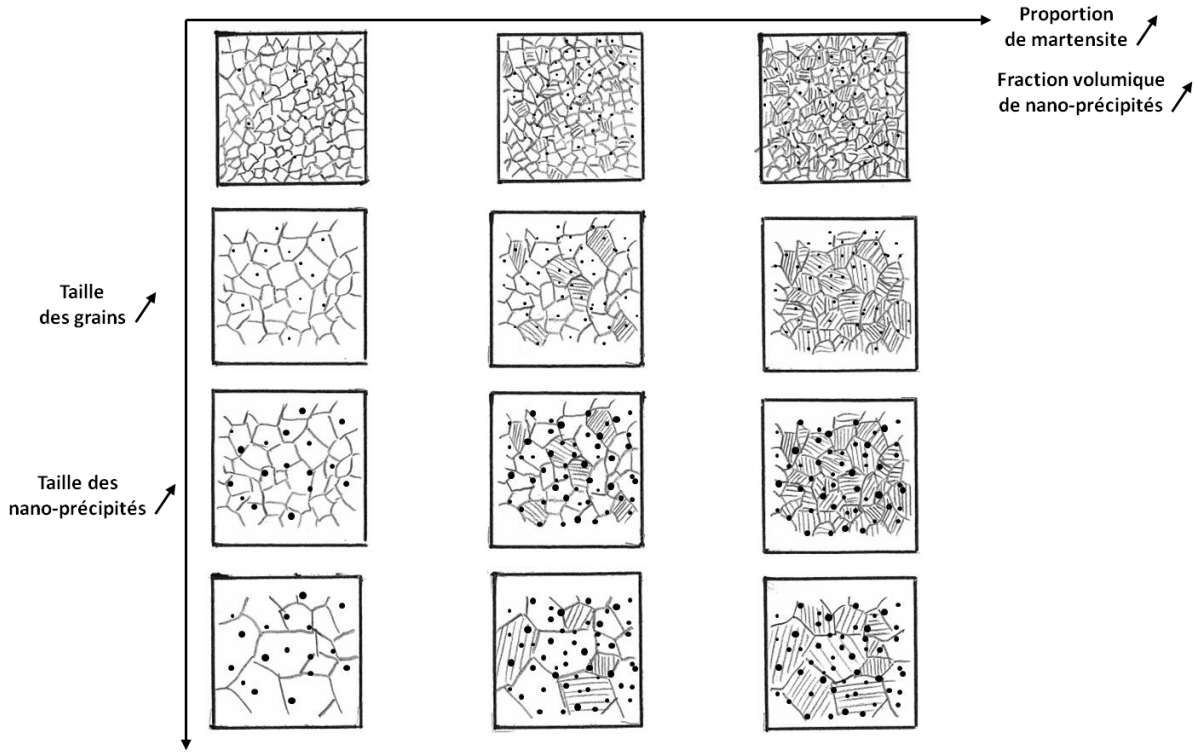


Figure 5-22 : Microstructures modèles facilement atteignables pour une nuance ODS martensitique.

5.4. Conclusion : microstructure optimale

Le développement d'une méthode de mesure macroscopique des contraintes internes a permis d'évaluer l'impact des traitements thermomécaniques à toutes les étapes de la gamme de mise en forme à froid. Il ressort de cette campagne que lorsque le tube ODS Fe-9Cr-1W est austénitisé, la totalité des contraintes internes induite par les passes de laminage sont relaxées. Le tube final dans son état martensitique revenu ne présente pas de contraintes résiduelles. Pour les tubes ODS Fe-14Cr-1W, l'efficacité du détensionnement final dépend de la microstructure initiale.

Pour la maîtrise des niveaux de dureté de la nuance ODS ferritique, une équivalence temps-température est déterminée, permettant d'envisager des évolutions des gammes de transformation (par exemple une baisse de la température de recuit, compensée par une augmentation de la durée de maintien).

L'évolution de la nanostructure est différente selon la nuance considérée. Pour les tubes ODS Fe-9Cr-1W, la présence de la transformation de phase induit vraisemblablement une perte de cohérence des nano-phases. La résistance à la coalescence en est considérablement diminuée. Pour le tube ODS Fe-14Cr-1W, malgré les traitements thermiques intermédiaires à haute température, la taille des nano-précipités évolue peu pendant la mise en forme. La cohérence avec la matrice est sans doute conservée puisque pour un recuit à 1300°C pendant 1 heure, la taille des nano-phases reste très faible : de l'ordre de 3,5 nm de rayon contre 8 nm pour la nuance ODS martensitique. Ceci est compatible avec l'absence de recristallisation incluant germination et croissance de nouveaux grains (*cf.* chapitre 3).

Dans l'optique d'une définition de la microstructure optimale vis-à-vis d'un fonctionnement à haute température, on peut s'interroger sur les différents paramètres prépondérants. Pour la nuance ODS

CONFIDENTIEL

Fe-9Cr-1W, l'effet de la taille des grains est prédominant : le tube à l'état martensitique (*code SRMA J95-M3*) qui présente de fines lattes de 300 nm de large affiche un comportement en traction plus favorable sur toute la gamme de température. Dans le cas de la nuance ODS Fe-14Cr-1W (*code SRMA J37*), qui présente les nano-particules les plus fines, le comportement en traction à haute température est moins favorable que celui du tube ODS Fe-9Cr-1W dans son état martensitique (*code SRMA J95-M3*), ce qui laisse suggérer un impact moindre, pour les plus hautes températures, de la taille et de la cohérence des nano-particules sur le durcissement.

Le modèle de comportement mécanique, détaillé dans ce chapitre, décrit trop approximativement l'interaction entre précipités et dislocations pour qu'il soit possible de proposer une taille de nano-précipités et une fraction volumique optimisée. En revanche, le durcissement induit par une diminution de la taille des grains est relativement bien modélisé, et montre qu'il est très pertinent de chercher à obtenir des tailles de grains proches de 300 nm pour renforcer le matériau à chaud.

Au final, la microstructure ODS martensitique Fe-9Cr-1W renforcée par une dispersion de particules dont les tailles sont comprises entre 2 et 6 nm semble présenter le meilleur compromis. Une faible taille de grains n'est généralement pas favorable pour la résistance au fluage, mais dans le cas des nuances martensitiques, c'est aussi la taille des anciens grains austénitiques qui pilote le comportement en fluage. En comparaison, la barre ODS ferritique J05 présente des résistances en traction similaires au tube martensitique revenu J95-M3, mais l'ensemble des tubes ODS ferritiques disponibles dans la littérature ne présentent pas des résistances aussi remarquables à haute température. La gamme de mise en forme des nuances ODS ferritiques, qui inclut des traitements thermiques à très haute température (jusqu'à 1200-1250°C), induit des évolutions microstructurales qui ne permettent pas d'obtenir un comportement aussi bon que celui des barres ODS ferritiques ou des tubes ODS martensitiques.

Le schéma de la Figure 5-23 synthétise les principales différences entre les gammes des nuances ODS martensitique et ferritique étudiées dans ce travail.

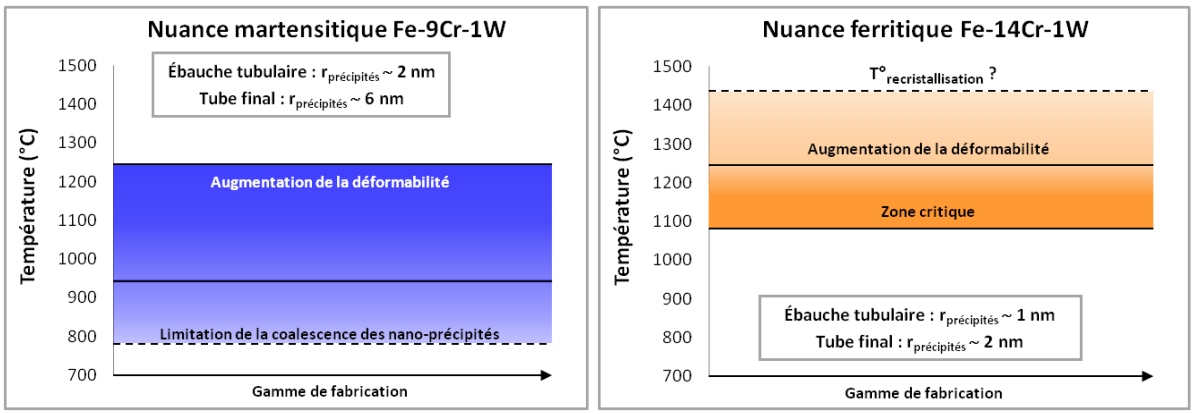


Figure 5-23 : Schéma comparatif des principales caractéristiques des gammes de transformation des nuances ODS martensitique et ferritique.

CONFIDENTIEL

Synthèse du chapitre de comparaison des nuances ODS ferritiques et martensitiques

- Evaluation des contraintes résiduelles à toutes les étapes de la mise en forme à froid :
  - A l'état brut de laminage, les contraintes résiduelles sont bien plus importantes dans la direction longitudinale que dans la direction orthoradiale ($\sigma_{zz}/\sigma_{\theta\theta} \approx 3$)
  - L'efficacité des traitements thermiques dépend de la nuance considérée
  - Le tube ODS martensitique revenu (*code SRMA J95-M3*) présente un état final complètement détensionné, grâce à la présence de la transformation de phase
  - Pour les nuances ODS ferritiques, l'efficacité du détensionnement dépend de la microstructure initiale : pour un même traitement thermique final, le tube K12-M2 semble détensionné, alors que le tube J37 présente encore des contraintes résiduelles
  - La présence des contraintes résiduelles ne permet pas à elle seule d'expliquer une apparition plus précoce de l'endommagement : l'homogénéité de la microstructure, la dureté du matériau et sa limite élastique sont aussi à considérer

- Maîtrise des niveaux de dureté :
  - L'équivalence temps-température proposée permet de définir facilement les traitements thermiques à appliquer pour maîtriser les niveaux de dureté et la déformabilité dans le cas d'une nouvelle production de tubes ODS ferritiques

- Evolution de la microstructure :
  - Globalement, les microstructures des nuances ferritiques sont plus hétérogènes, à toutes les étapes de la gamme d'élaboration (depuis le filage à chaud jusqu'au tube fini)
  - La résistance à la coalescence des nano-phases est plus grande dans les nuances ODS Fe-14Cr-1W testées : la transformation de phases de la nuance ODS Fe-9Cr-1W induit vraisemblablement une perte de cohérence des nano-précipités avec la matrice qui explique la différence de comportement avec les tubes ODS Fe-14Cr-1W. Il sera nécessaire d'évaluer cette résistance à la coalescence dans les nuances ODS ferritiques après une recristallisation primaire.

- Proposition d'un modèle de durcissement microstructural :
  - Une amélioration de la modélisation des interactions entre nano-précipités et dislocations est nécessaire
  - La modélisation du durcissement induit par une diminution de la taille des grains montre qu'il très intéressant de chercher à obtenir des microstructures à grains fins (~ 300 nm), notamment pour les nuance ODS martensitiques Fe-9Cr-1W
  - L'élaboration de microstructures modèles pourrait permettre d'améliorer le modèle

⇒ **La nuance ODS martensitique Fe-9Cr-1W présente à la fois un comportement plus favorable à la mise en forme à froid et les propriétés mécaniques finales les plus intéressantes**

CONFIDENTIEL

REFERENCES

[Couvrat 2011] M. Couvrat, Fabrication d'aciers ODS à haute performance : relation procédé-microstructure - propriétés mécaniques, Thèse de doctorat, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2011.

[Friedel 1964] J. Friedel, *Dislocations*, Volume 3, Pergamon Press, 1964.

[Hollomon 1945] J.H. Hollomon, L.D. Jaffe, *Time-Temperature Relations In Tempering Steel*, Metals Technology 1945 – Volume XII, AIME, vol. 192, 1945, pp. 223-249.

[Inoue 2007] M. Inoue, T. Kaito, S. Ohtsuka, *Research and development of oxide dispersion strengthened ferritic steels for sodium cooled fast breeder reactor fuels*, Cargèse, Sept. 24 – Oct. 6, 2007.

[Janjuševic 2009] Z. Janjuševic, Z. Gulišija, M. Mihailovic, A. Pataric, *The Investigation of Applicability of the Hollomon-Jaffe Equation on Tempering the HSLA Steel*, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly 15 (3) 131−136 (2009).

[Klueh 2005] R.L. Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman, D.T. Hoelzer, *Oxide dispersion strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys*, Journal of Nuclear Materials 341 (2005) 103–114.

[Ratti 2009] M. Ratti, *Développement de nouvelles nuances d'aciers ferritiques / martensitiques pour le gainage d'éléments combustibles des Réacteurs à Neutrons Rapides au sodium*, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.

[Ribis 2012] J. Ribis, Y. de Carlan, *Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials*, Acta Materialia 60 (2012) 238-252.

[Toualbi 2012] L. Toualbi, C. Cayron, P. Olier, J. Malaplate, M. Praud, M.-H. Mathon, D. Bossu, E. Rouesne, A. Montani, R. Logé, Y. de Carlan, *Assessment of a new fabrication route for Fe–9Cr–1W ODS cladding tubes*, Proceedings of DIANA I workshop, Aussois (France) April 4–8, 2011, Journal of Nuclear Materials, Volume 428, Issues 1–3, September 2012, Pages 47-53.

[Vanegas 2011] E. Vanegas-Marquez, *Numerical modeling of ODS steel tubes pilgering*, Thèse de doctorat, déc. 2011.

[Vanegas 2012] E. Vanegas-Marquez, K. Mocellin, L. Toualbi, Y. de Carlan, R.E. Logé, *A simple approach for the modeling of an ODS steel mechanical behavior in pilgering conditions*, Journal of Nuclear Materials 420 (2012) 479–490.

[Wan 2005] N. Wan, W. Xiong, J. Suo, *Mathematical Model for Tempering Time Effect on Quenched Steel Based on Hollomon Parameter*, J. Mater. Sci. Technol., Vol.21 No.6, 2005.

[Yamamoto 2011] M. Yamamoto, S. Ukai, S. Hayashi, T. Kaito, S. Ohtsuka, *Reverse phase transformation from α to γ in 9Cr-ODS ferritic steels*, Journal of Nuclear Materials 417 (2011) 237-240.

CONFIDENTIEL

[Zhong 2012] 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 des déformations dans les aciers ODS Fe-14Cr1W*, Thèse de doctorat, Université Paris Sud-11, 2012.

CONFIDENTIEL

Conclusion

Dans la perspective d'une évolution vers de forts taux de combustion dans les Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au Sodium (RNR-Na), une transition des matériaux austénitiques vers les matériaux ferritiques/martensitiques nano-renforcés (matériaux ODS) pour le gainage du combustible nucléaire est indispensable. La maîtrise de la gamme de transformation des matériaux ODS sous forme de tube est alors essentielle.

L'objectif principal de ce travail était d'assurer la mise en forme à froid de deux nouvelles nuances ODS CEA, issues d'une élaboration semi-industrielle. Il s'agissait de valider des premières gammes de fabrication de tubes de gainage à la géométrie envisagée pour les futurs réacteurs RNR-Na et de proposer des critères concrets pour valider un choix de nuance. Avant transformation à froid, ces matériaux ODS présentent de hautes performances mécaniques, notamment en traction, associées à une faible déformabilité. La mise en forme à froid par laminage à pas de pèlerin est donc complexe.

En s'appuyant sur le retour d'expérience au sein du laboratoire et la compréhension des données de la littérature, plusieurs gammes de transformation pilotes ont été mises en œuvre, pour les deux nuances ODS étudiées. L'analyse bibliographique montre que les équipes étudiant la mise en forme à froid des matériaux ODS proposent des solutions technologiques sans forcément expliciter le lien direct entre les procédés de mise en forme et l'évolution de la microstructure. **Dans ce travail, la compréhension des évolutions microstructurales, en lien avec la déformabilité à froid et les caractéristiques mécaniques du tube, a été placée au centre de la réflexion.** C'est à partir de caractérisations multi-échelles d'échantillons prélevés à différentes étapes de la gamme de transformation que les relations entre les traitements thermomécaniques et l'évolution de la microstructure et du comportement mécanique ont pu être comprises.

Très vite, la mise en forme à froid des nuances ODS ferritiques Fe-14Cr-1W s'est révélée complexe. De nombreux essais ont été nécessaires pour déterminer les traitements thermiques intermédiaires nécessaires au détensionnement entre les passes de laminage. Malgré la mise en œuvre de recuits à haute température (1200°C), la première gamme proposée est trop critique. Le tube présente deux fissures en dernière passe et est caractérisé par des propriétés mécaniques très élevées à basse température, mais trop justes, à haute température, vis-à-vis du cahier des charges. Une deuxième gamme haute température avec des recuits allant jusqu'à 1250°C a été établie. L'analyse fine des cartographies EBSD a permis de mettre en évidence un mécanisme de croissance des grains de type *Strain Induced Boundary Migration* (SIBM). Cette nouvelle gamme permet d'éviter tout endommagement du tube même si les propriétés mécaniques en traction méritent d'être améliorées. Grace à ces travaux, la mise en forme à froid des nuances ODS ferritiques est acquise, mais les gammes de transformation doivent être améliorées et plusieurs voies d'optimisation ont été analysées. L'évolution vers une gamme de transformation contenant une recristallisation primaire, de type germination puis croissance des germes, semble être la voie à investiguer. Une solution originale qui consiste à introduire des passes d'étirage à froid au milieu d'une gamme de laminage pour déclencher la recristallisation primaire du tube ODS ferritique est proposée et devra être testée. Des études amont sur la modélisation de la recristallisation en fonction de la texture du matériau et de la répartition des renforts pourraient être particulièrement pertinentes pour aider à la maitrise de cette recristallisation. L'influence de la teneur en Y_2O_3 dans la matrice sera aussi un paramètre à investiguer pour contrôler la recristallisation des nuances ODS ferritiques.

CONFIDENTIEL

Le travail de compréhension des liens entre la microstructure et la mise en forme des nuances ODS martensitiques Fe-9Cr-1W a permis de définir une gamme de transformation robuste et un tube ODS avec d'excellentes propriétés en traction. La transformation de phase entre les domaines ferritique et austénitique est un point clé de la maîtrise de la mise en forme à froid des nuances ODS martensitiques. Une austénitisation totale du tube laminé permet une élimination de tous les défauts d'écrouissage, ce qui se traduit à la fois par une baisse du niveau de dureté, et une disparition de l'anisotropie morphologique et cristallographique induite par le laminage. A partir de cette première gamme de fabrication de référence, différentes voies d'amélioration ont été explorées pour :

- augmenter de la déformabilité du matériau ;

- améliorer si nécessaire les propriétés mécaniques finales, notamment en fluage ;

- proposer une modification de la composition chimique vers une nuance à plus forte teneur en chrome, afin d'assurer une meilleure résistance à la corrosion.

Certaines de ces options ont été partiellement testées et ont donné des premiers éléments encourageants notamment en ce qui concerne la déformabilité du matériau. Une nouvelle spécification de composition chimique pour l'alliage maître a été proposée et méritera d'être essayée.

Un modèle simple de durcissement microstructural a été exploité pour chercher à définir une microstructure ODS optimale. Seul l'effet de la taille de grain paraît bien modélisé. La modélisation des interactions entre les nano-phases et les dislocations doit être améliorée. Cependant, l'étude de microstructures modèles obtenues à partir de différents traitements thermiques sur une nuance ODS martensitique peut permettre de discriminer chacun des éléments microstructuraux (taille des grains, densité de dislocations, taille et fraction volumique des nano-précipités, *etc*…) et être très pertinente pour continuer cette approche.

La résistance à la coalescence des nano-phases est appréhendée à travers la comparaison entre un tube ODS Fe-9Cr-1W ayant subi des transformations de phases et un tube ODS Fe-14Cr-1W n'ayant pas recristallisé. La détermination de la cinétique de coalescence, l'impact des transformations de phases et de la recristallisation sur la cohérence des nano-précipités avec la matrice et le lien avec la résistance à la coalescence requièrent des études complémentaires pour comprendre les différences observées entre les nuances ODS ferritiques et martensitiques.

Le développement original d'une mesure macroscopique des contraintes internes a permis à la fois de classer les niveaux de détensionnement des différents tubes obtenus, et de confronter ces déterminations expérimentales aux résultats de la modélisation numérique du procédé. Un affinement de la détermination des contraintes résiduelles, avec la prise en compte de contraintes locales (détermination des contraintes locales en surface par diffraction de rayons X), peut être envisagé. La comparaison des propriétés de traction sur des tubes caractérisés par différents niveaux de contraintes internes indique que la présente des contraintes résiduelles ne permet pas à elle seule d'expliquer une apparition plus précoce de l'endommagement dans les nuances ferritiques. La dureté du matériau, sa limite élastique et l'homogénéité de sa microstructure doivent être pris en compte.

CONFIDENTIEL

Au-delà des perspectives, ces résultats permettent de proposer un guide dans le choix d'une nuance ODS pour le gainage du combustible nucléaire des RNR-Na. Le choix d'une nuance martensitique ou ferritique comme matériau de référence ODS se fera vraisemblablement suivant les critères suivants :

- Fabricabilité du tube de gainage ;
- Propriétés mécaniques ;
- Comportement en service ;
- Comportement en fin de vie, c'est-à-dire pendant les étapes de transport, de découpe et de retraitement du combustible nucléaire.

Ce travail apporte essentiellement des réponses sur les deux premiers critères. D'un point de vue mise en forme, les nuances ODS martensitiques Fe-9Cr-1W présentent des caractéristiques bien plus favorables. La déformabilité de ces nuances, associée à la présence de la transformation de phases permet d'assurer une mise en forme à froid robuste. Des améliorations sur la gamme de fabrication des tubes ferritiques sont nécessaires.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les tubes ODS ferritiques Fe-14Cr-1W élaborés à ce jour présentent un comportement en traction limite à haute température, au contraire des tubes ODS martensitiques Fe-9Cr-1W qui sont similaires aux tubes issus des meilleures productions de la littérature. Ces résultats seront à préciser par des essais de fluage.

Le comportement en service rassemble deux aspects complémentaires : l'évolution de la tenue mécanique sous irradiation et la résistance à la corrosion avec l'environnement, c'est-à-dire à la fois avec le sodium liquide et avec le combustible (interactions oxyde-gaine). Vis-à-vis de la fragilisation sous irradiation entre 400°C et 600°C, les nuances martensitiques semblent plus favorables puisque, par rapport aux nuances ferritiques, elles présentent généralement une augmentation limitée de la température de transition ductile fragile sous irradiation. Au contraire, les nuances ODS ferritiques à fort chrome sont plus avantageuses d'un point de vue résistance à la corrosion, mais l'évolution chimique vers des nuances ODS martensitiques caractérisées par des teneurs en chrome plus élevées, pourrait permettre de compenser au moins partiellement ce désavantage.

Pour la même raison, le comportement en fin du cycle de vie du tube de gainage semble plus favorable pour les nuances à forte teneur en chrome pour ce qui concerne l'étape de retraitement du combustible nucléaire. Le tube de gainage, plongé dans un bain d'acide nitrique doit pouvoir résister à la corrosion. Par contre, pendant le transport des gaines jusqu'au site de retraitement, la tenue mécanique des tubes doit être assurée, et notamment la ténacité du tube doit être suffisante. Sur ce point, des essais de type ICM (*Internal Conical Mandrel*) sont en cours de développement au CEA pour préciser les comportements des différentes types de nuances.

L'analyse de l'ensemble de ces critères montre que la nuance ODS martensitique Fe-9Cr-1W est la plus aboutie à ce jour. Dans la perspective du choix d'une nuance ODS ferritique, de nouveaux développements sont encore nécessaires.

CONFIDENTIEL

Annexes

Annexe 1 : Principe du procédé de laminage à pas de pèlerin de type HPTR

Le procédé utilisé pour la mise en forme à froid des tubes ODS est le procédé de laminage à pas de pèlerin de type HPTR. La Figure 0-1 présente le banc de laminage disponible au CEA, sur lequel tous les tubes de cette étude ont été mis en forme.

Figure 0-1 : Banc de laminage à pas de pèlerin de type HPTR du CEA.

L'ébauche tubulaire est insérée autour d'un mandrin qui sert à calibrer le diamètre interne du tube. Les trois galets axisymétriques viennent écraser la matière pour réduire à la fois le diamètre externe et l'épaisseur du tube (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). C'est un procédé incrémental : à chaque passage des galets, à chaque coup de cage, la matière est peu déformée, puis le tube tourne autour du mandrin cylindrique, d'un angle de 39°, et les galets viennent déformer une nouvelle partie du tube. L'angle de rotation choisi ne doit pas être un multiple de π éviter la polygonalisation du tube.

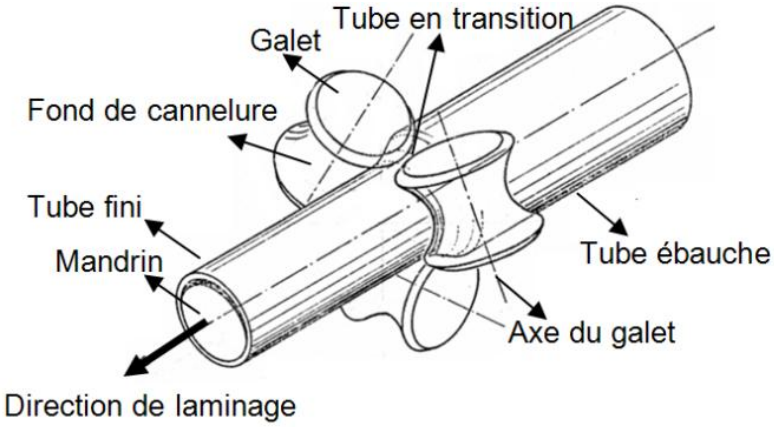


Figure 0-2 : Schéma du procédé de laminage à pas de pèlerin de type HPTR : visualisation des galets, du mandrin interne et de l'ébauche en cours de déformation.

La gamme de laminage est définie pour atteindre la géométrie finale du tube, en intégrant les dimensions des outillages disponibles, c'est-à-dire les jeux de galets pour le diamètre externe et les mandrins pour le diamètre interne. Le chemin de déformation se définit par le facteur Q, qui représente la réduction d'épaisseur par rapport à la réduction du diamètre externe, et par le taux de réduction par passe.

CONFIDENTIEL

Annexe 2 : Gamme de transformation du tube ODS ferritique J37

Détails des passes de laminage

SCHEMA DE DESCENTE REALISE											
FGT 09-020											
Ebauche	18,3	15,85	1,225	Tolérance	Longueur finale					*Ebauche obtenue par filage sur aiguille à 1100°C (R=17)*	
Géométrie finale	10,73	9,73	0,5	± 0,05	2560					*TTH 1050°C-1H + 1150°C-1h Refroid. Lent four coupé (vit 80°C/l*	
Tube Nuance 12 : Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y_2O_3											
	Prélèv. échantillon n°	*dia ext*	*dia int*	*épais.*	*écrouis.*	*écrouis.tot*	*fact Q*	*longueur*	*Découpe - Prelevement pour metallo et dureté*	**Dureté**	
Ebauche		18,30	15,80	1,25				0,70	2 ech AV - AR 01A	374-380	
passe 1	*P1*	*17,40*	*15,00*	*1,20*	*8,79*	*8,79*	*0,81*	0,77		391	
passe 2	*P2*	15,97	14,00	0,99	24,07	30,74	2,18	1,01		400-420	
TTh 1200°C-1h	Dureté Av et Ap TTh								2 ech AV et AP tth	393	
	P2 + tth							0,89			
passe 3	*P3*	*14,35*	*12,70*	*0,83*	*24,40*	*47,65*	*1,60*	*1,18*			
passe 4	*P4*	*13,28*	*11,90*	*0,69*	*22,15*	*59,24*	*2,19*	*1,51*			
TTh 1200°C-1h	Dureté Av et Ap TTh								2ech AV et AP tth		
	P4 + tth							1,51		392	
passe 5	*P5*	*12,13*	*10,97*	*0,58*	*22,89*	*68,57*	*1,84*	*1,96*			
passe 6	*P6*	*10,73*	*9,73*	*0,50*	*23,65*	*76,00*	*1,20*	*2,56*	1 fissure au milieu	400-412	
TTh 750°C-1H + ref. rapide (vit 70°C/min)	*Découpe du tube en 2 (900 + 1300mm) mise en réserve de la zone fissurée pour expertise (130mm) - Metallo/dureté état final Av Ap - code matière SRMA J 37*										

Formule utilisée pour le calcul du taux de réduction de section par passe laminage :

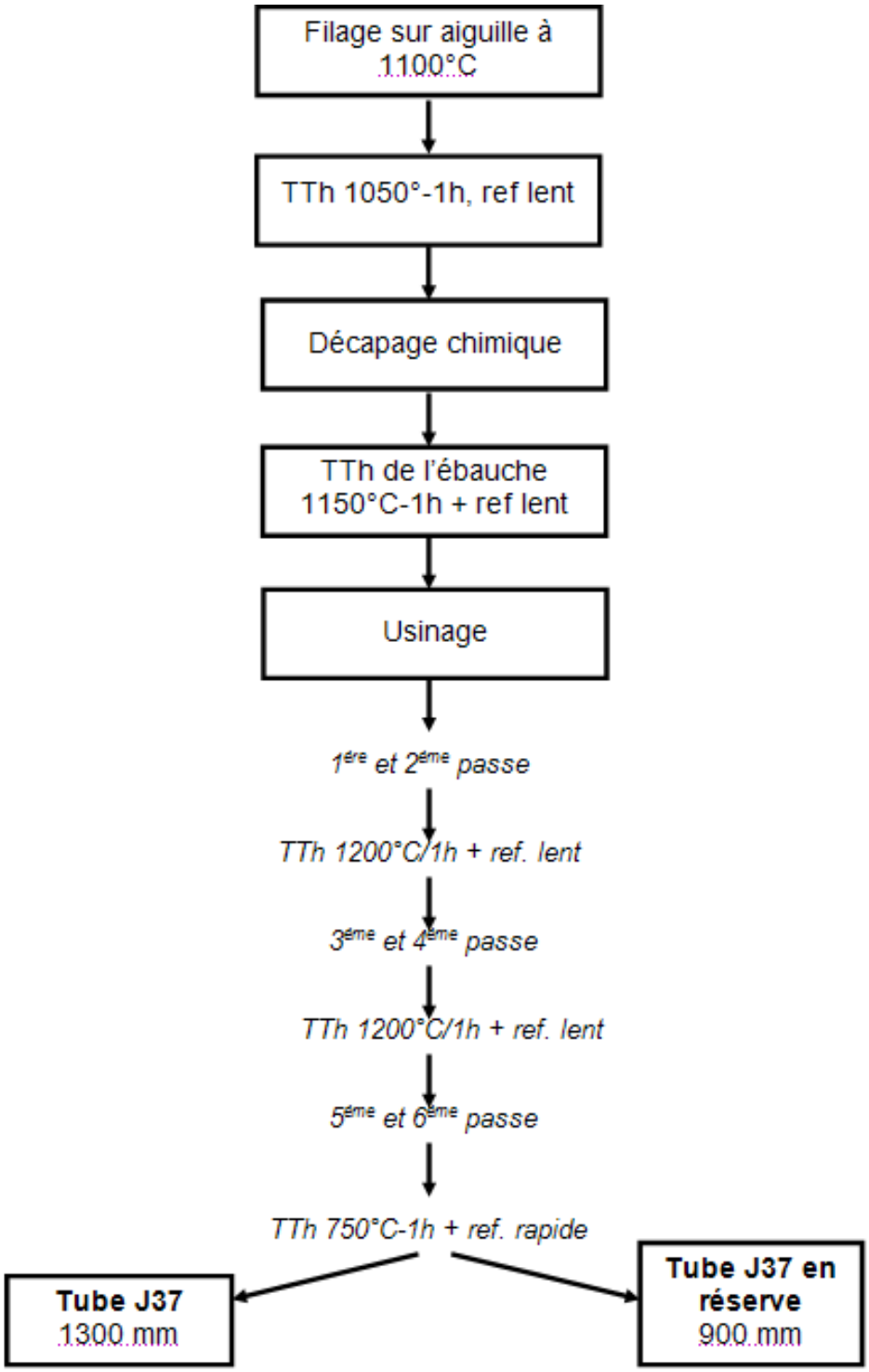
$$\varepsilon = \frac{(\phi_{ext}^{initial\,2} - \phi_{\text{int}}^{initial\,2}) - (\phi_{ext}^{final\,2} - \phi_{\text{int}}^{final\,2})}{\phi_{ext}^{initial\,2} - \phi_{\text{int}}^{initial\,2}}$$

Facteur Q :

$$Q = \frac{(e_2 - e_1)/e_1}{(\phi_{ext}^{final} - \phi_{ext}^{initial})/\phi_{ext}^{initial}}$$

CONFIDENTIEL

Schéma de la gamme J37



CONFIDENTIEL

Annexe 3 : Evolution de la composition chimique : tube ODS Fe-18Cr-1W-0.4Ti-0.3Y_2O_3

Afin d'évaluer l'impact d'une évolution de la composition chimique, une nuance ODS ferritique à 18% de chrome est élaborée. La composition chimique nominale est Fe-18Cr-1W-0.4Ti-0.3Y_2O_3.

Contrairement aux nuances CEA présentées précédemment, les poudres atomisées sont fournies par la société Osprey et le co-broyage est réalisé par la société Mécachrome dans un broyeur à boulets. Après cette étape de mécanosynthèse, la poudre est introduite dans une gaine en acier doux et compactée à froid, puis consolidée par filage sur un noyau en acier doux, à 1100°C (rapport de filage de 10/1). La barre obtenue est détensionnée par un recuit à 1150°C pendant 1h, puis forée et décapée afin de retirer l'acier doux interne et externe. L'ébauche tubulaire obtenue est mise en forme par laminage jusqu'à atteindre la géométrie visée pour le tube final.

L'ébauche tubulaire est recuite à 1150°C pendant 1h. Malgré le recuit de l'ébauche tubulaire (1150°C/1h), la dureté initiale reste élevée, de l'ordre de 370H_{V1}. La gamme de transformation est composée de neuf passes de laminage. L'écrouissage est faible, compris entre 15 et 18% par passe de laminage. Toutes les deux passes, un recuit de détensionnement est réalisé à 1200°C pendant 1h : la baisse de dureté induite est de l'ordre de 30 à 40 H_{V1}, ce qui est suffisant pour continuer le laminage sans risque d'endommagement. Le traitement thermique final consiste en un simple revenu à 750°C pendant 1h (Figure 0-3).

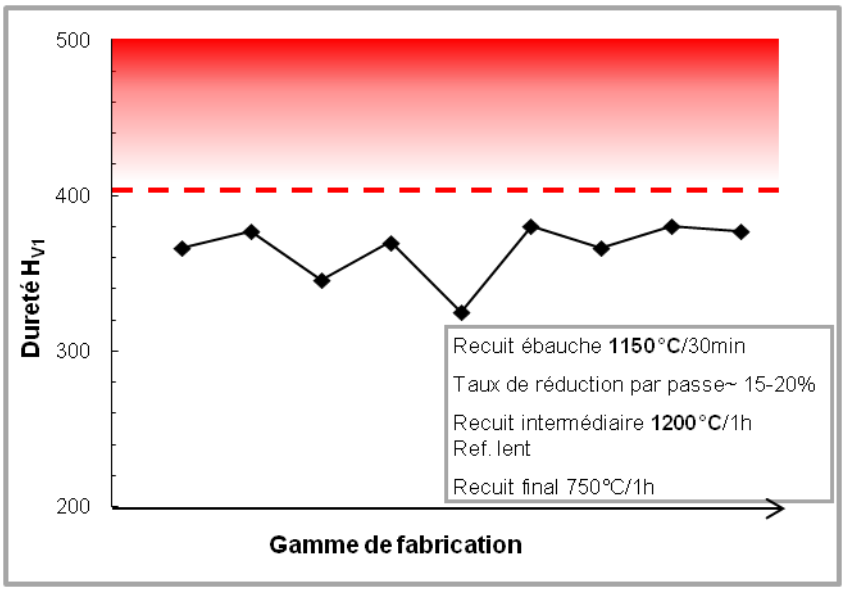


Figure 0-3 : Evolution de la dureté au cours de la gamme de laminage d'un acier ODS 18Cr-1W (code SRMA J54).

La gamme de transformation mise en œuvre est très similaire à celle réalisée sur le tube J37. Cependant, la mise en forme est moins critique pour le tube J54 : les recuits de détensionnement, réalisés à la même température (1200°C/1h), induisent une baisse de dureté plus importante (30 à 40 H_{V1} contre 10 H_{V1} en moyenne pour le tube J37), les valeurs de dureté ne dépassent pas la valeur critique des 400 H_{V1} au cours de la gamme, et aucun endommagement n'est observé sur le tube final. La nuance à 18% de chrome semble présenter une plus grande déformabilité.
Le détail des taux d'écrouissage par passes est disponible en annexe 4.

CONFIDENTIEL

Les propriétés mécaniques en traction du tube J54 ont été déterminées dans les directions longitudinale et orthoradiale. Le Tableau 0-1 présente l'ensemble des grandeurs caractéristiques (résistance élastique $R_{0.2}$, résistance maximale R_m, allongement uniformément réparti A_r et allongement total à rupture A_t) obtenues pour les deux directions de sollicitation et toutes les températures variant de 20°C à 700°C.

Matériau	T (°C)	$R_{0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_r (%)	A_t (%)
Tube J54 Tuiles	20	1231	1336	5.6	11
	400	1021	1071	1.9	6.6
	600	519	543	1.8	16
	650	422	446	1.9	15
	700	363	394	2.3	15
Tube J54 Anneaux	20	1229	1257	1.2	1.4
	400	890	898	0.1	0.1
	600	321	363	4.4	9.0
	650	215	284	6.8	9.5
	700	203	245	4.3	7.5

Tableau 0-1 : Résultats de traction du tube fini ODS 18Cr-1W (code SRMA J54).

Les courbes de traction obtenues sont présentées Figure 0-4. Les résistances mécaniques sont plus élevées dans la direction longitudinale : l'écart entre les résistances des tuiles et des anneaux est d'environ 200 MPa, pour toute la gamme de température. Ainsi, la résistance maximale de la tuile est de l'ordre de 450 MPa à 650°C contre moins de 300 MPa pour l'anneau. Les différences sont aussi considérables en termes de ductilité : l'allongement total est systématiquement plus important dans la direction longitudinale. Cet écart est encore plus marqué aux basses températures.

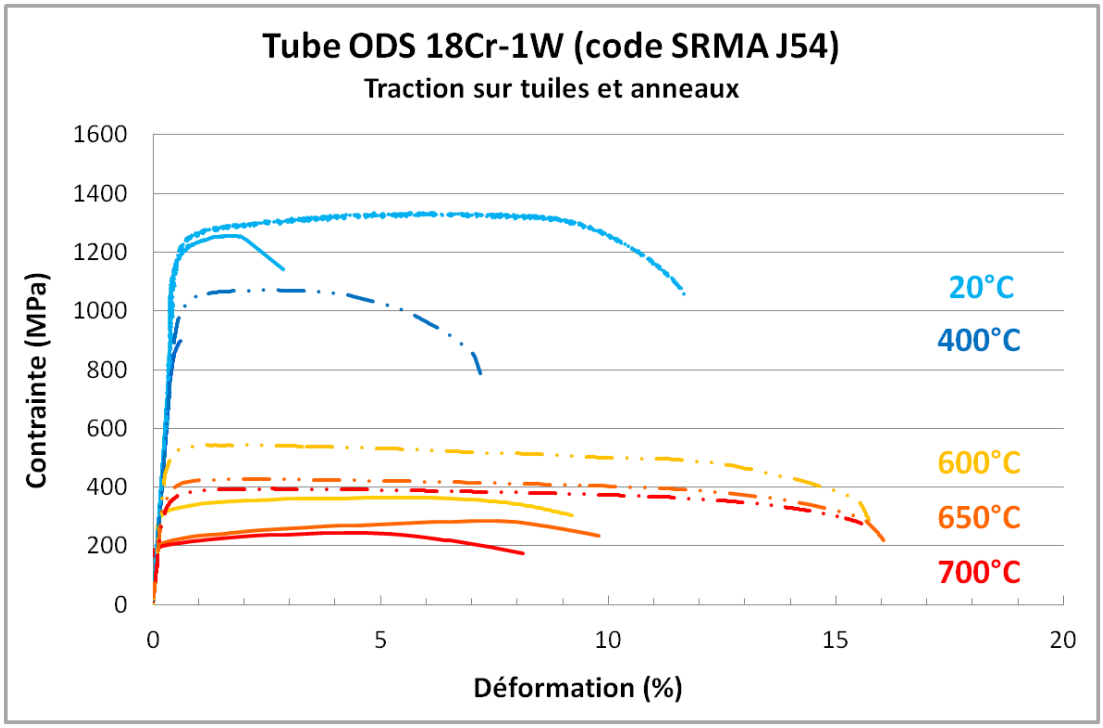


Figure 0-4 : Courbes de traction sur tuiles (pointillés) et sur anneaux (ligne pleine) du tube fini ODS 18Cr-1W (code SRMA J54).

CONFIDENTIEL

Le tube J54 présente des propriétés mécaniques en traction anisotrope. Les tuiles sont caractérisées à la fois des résistances mécaniques plus élevées et une plus grande ductilité. Les anneaux ont un comportement presque fragile à basse température, puis leur ductilité augmente avec la température.

L'analyse des faciès de rupture indique une rupture ductile à cupules pour toutes les températures. Les anneaux présentent un faciès de rupture fibré avec des cupules allongées dans le sens du laminage (Figure 0-5 et Figure 0-6). Le faciès de rupture de l'anneau testé à 650°C est bien plus accidenté que celui de l'anneau déformé à température ambiante. Sur les éprouvettes tuiles, les cupules sont équiaxes (Figure 0-7 et Figure 0-8). La tuile déformée à température ambiante présente quelques cavités (environ 20 à 50 µm).

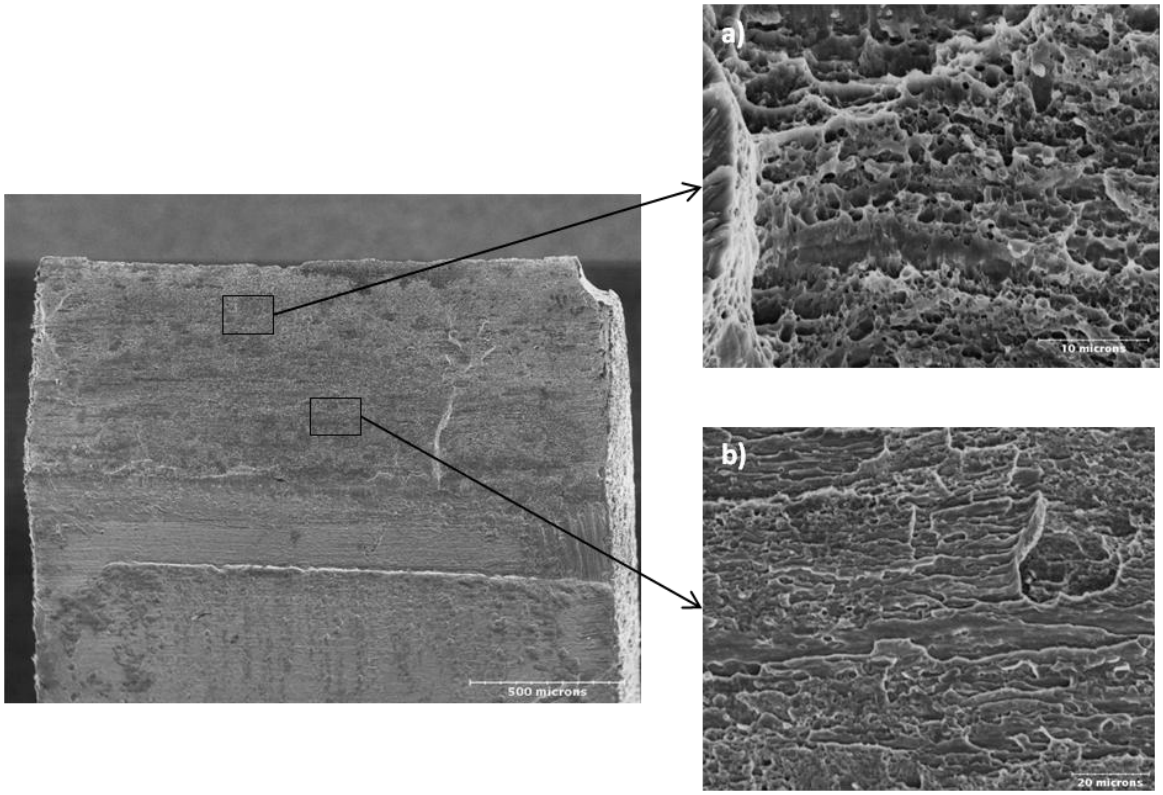


Figure 0-5 : Faciès de rupture du tube final ODS 18Cr-1W (code SRMA J54) : essai de traction sur anneau à 20°C (a) cupules équiaxes, et b) cupules allongées).

CONFIDENTIEL

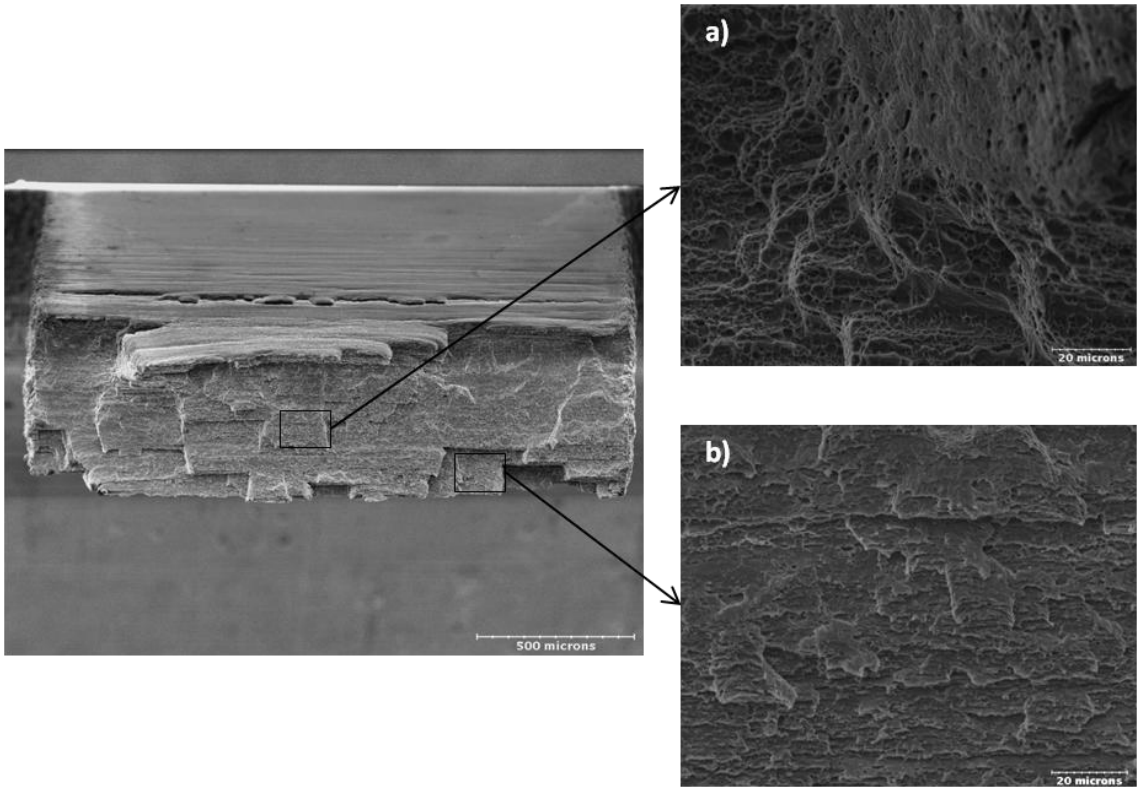


Figure 0-6 : Faciès de rupture du tube final ODS 18Cr-1W (code SRMA J54) : essai de traction sur anneau à 650°C (a) changement de plan et cupules légèrement allongées, et b) faciès maté).

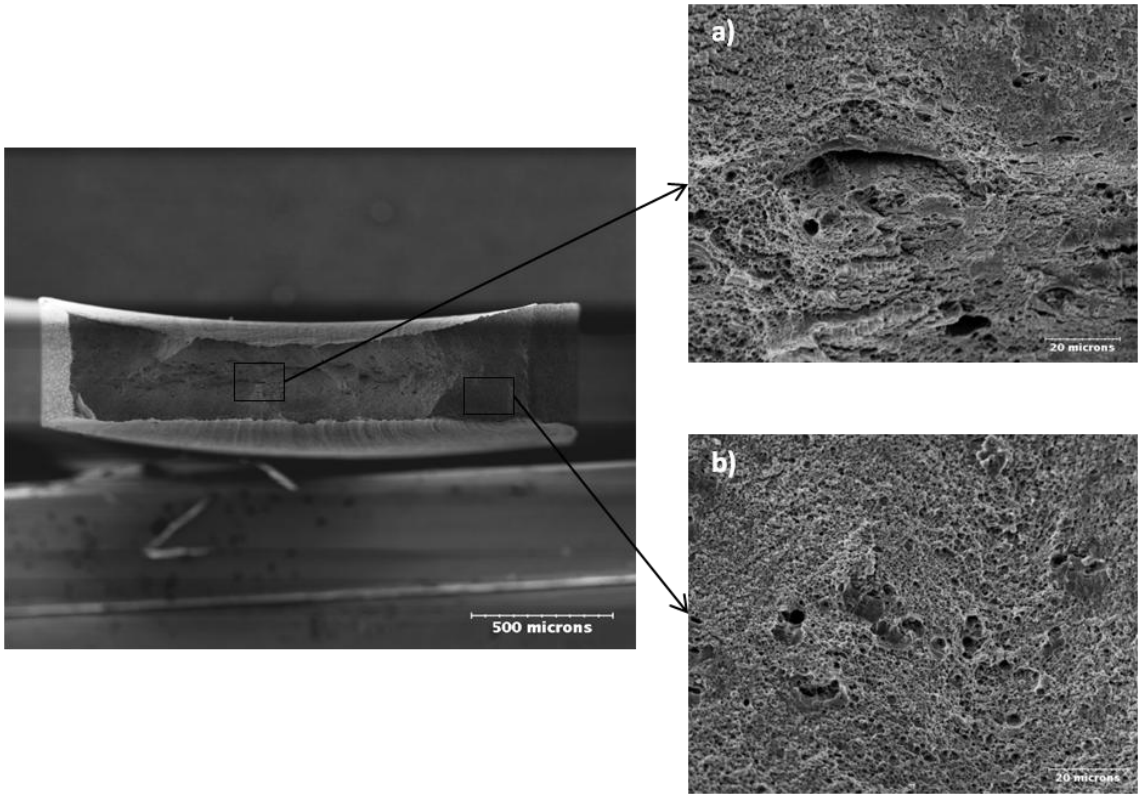


Figure 0-7 : Faciès de rupture du tube final ODS 18Cr-1W (code SRMA J54) : essai de traction sur tuile à 20°C (a) fissure secondaire, et b) cupules équiaxes).

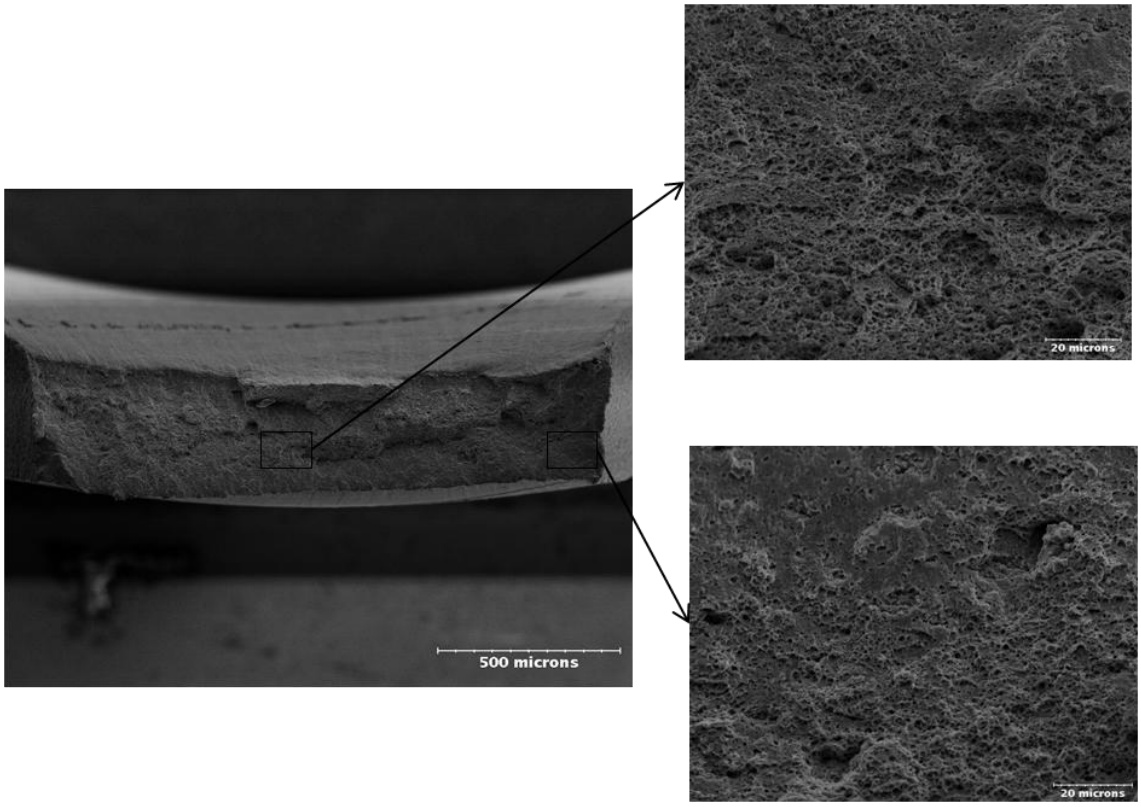


Figure 0-8 : Faciès de rupture du tube final ODS 18Cr-1W (code SRMA J54) : essai de traction sur tuile à 650°C (cupules équiaxes).

La Figure 0-9 permet de comparer en termes de résistances mécaniques et d'allongements répartis les résultats de traction obtenus sur les tubes J37 (Fe-14Cr-1W) et J54 (Fe-18Cr-1W). Les deux tubes présentent une anisotropie qui se traduit par des résistances mécaniques supérieures pour les tuiles. Le tube J37 présente les résistances les plus élevées dans la direction longitudinale pour toute la gamme de température, mais l'écart avec le tube J54 est faible, surtout à chaud, avec près de 480 MPa à 650°C pour la tuile J37 contre 450 MPa pour la tuile J54. Les anneaux présentent des résistances équivalentes pour toutes les températures testées. Le tube J54 est caractérisé par une ductilité légèrement supérieure à basse température dans la direction longitudinale, et à haute température dans la direction orthoradiale. Dans l'ensemble, les deux tubes présentent un allongement faible, compris entre 1% et 7% pour toute la gamme de température.

CONFIDENTIEL

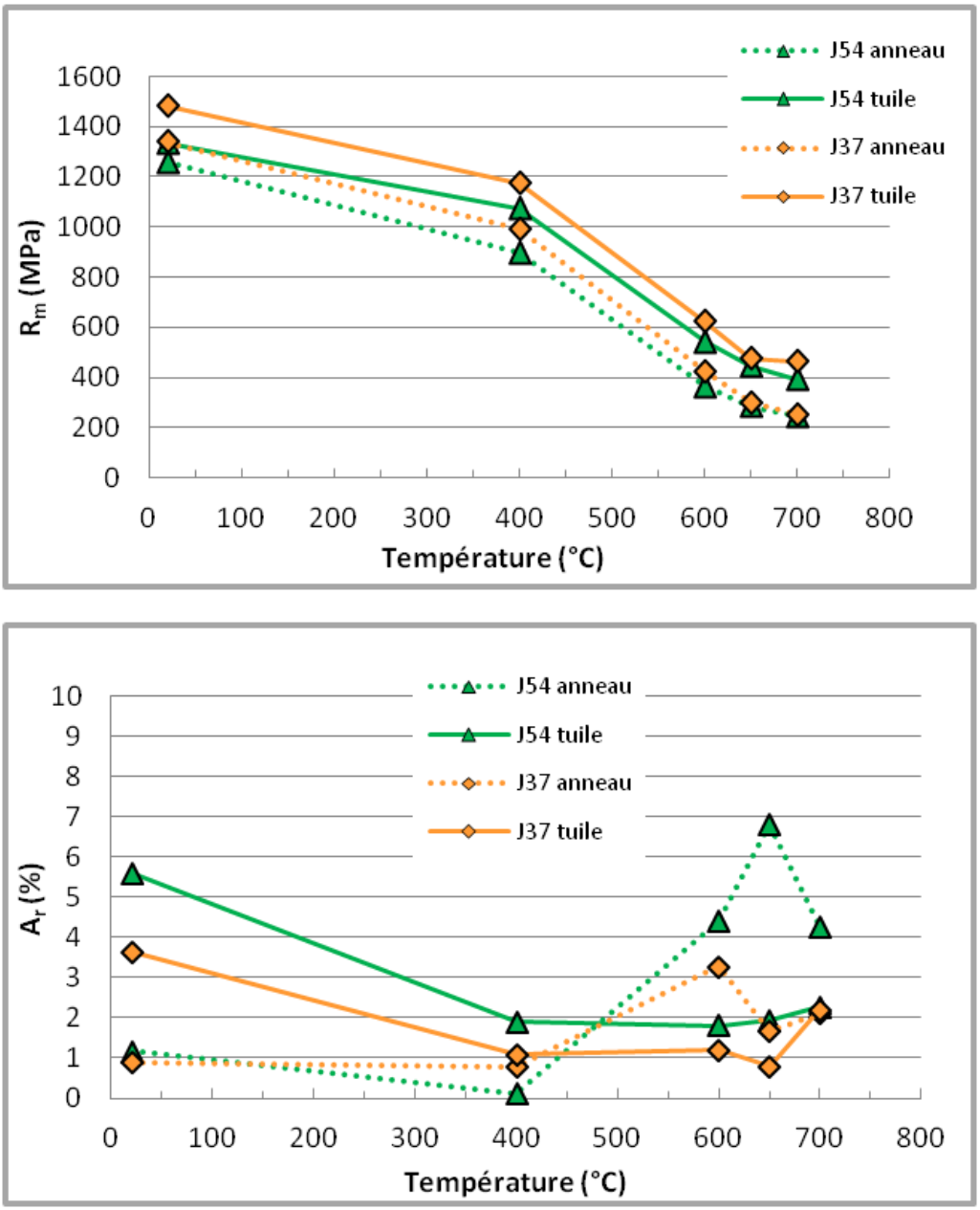


Figure 0-9 : Comparaison des propriétés mécaniques en traction du tube ODS Fe-14Cr J37 (courbes orange), du tube ODS Fe-18Cr J54 (courbes vertes).

CONFIDENTIEL

Annexe 4 : Gamme de transformation du tube ODS ferritique J54

Détails des passes de laminage

	Prélèv. échantillon T1	Prélèv. échantillon T2	dia ext	dia int	épais.	écrouis.	écrouis.tot	fact Q	LG TUBE 1	LG TUBE 2	Découpe Av tth
Ebauche	2*5 mm sur tube 1		15,77	12,92	1,425				0,385	0,405	366
passe 1			14,9	12,29	1,305	13,21	13,21	1,53	0,444	0,467	
passe 2	3*5 mm sur tube 1		14,16	11,86	1,150	15,67	26,81	2,39	0,526	0,553	377
TTh 1200°C-1h sous vide									0,506	0,553	346
passe 3			13,5	11,45	1,025	14,53	37,45	2,33	0,592	0,647	
passe 4	2*5 mm sur tube 1	2*5 mm sur tube 2	12,92	11,12	0,900	15,40	47,08	2,84	0,700	0,765	370
TTh 1200°C-1h sous vide									0,686	0,757	325
passe 5			12,42	10,87	0,775	16,58	55,85	3,59	0,822	0,907	
passe 6		2*5 mm sur tube	11,7	10,34	0,680	16,97	63,34	2,11	0,990	1,093	380
TTh 1200°C-1h sous vide									0,990	1,070	366
passe 7			11,14	9,95	0,595	16,27	69,31	2,61	1,182	1,278	
passe 8		4*10 mm sur tube 2	10,75	9,75	0,500	18,32	74,93	4,56	1,448	1,565	379,5
TTh final 750°-1h00 sous vide											376,5
			longueurs finales : Tube T1 = 1395mm tube T2 = 1495mm								

1 échantillon avant initial	1 échantillon après 4 passes HPTR	
1 échantillon arriere initial	1 échantillon pour TTH 1150° -1h00-	
1 échantillon apres les 2 passes HPTR	1 échantillon après 6 passes HPTR	
1 échantillon pour TTH 1200° -1h00-	1 échantillon pour TTH 1200° -1h00-	
1 échantillon pour TTH 1250°-1h00-	1 échantillon après 8 passes HPTR	
1 échantillon après 4 passes HPTR	1 échantillon pour micro sonde	
1 échantillon pour TTH 1200° -1h00-	2 échantillons pour TTH 750° -1h00-	pour micrographie sens long / sens travers

Formule utilisée pour le calcul du taux de réduction de section par passe laminage :

$$\varepsilon = \frac{(\phi_{ext}^{initial\,2} - \phi_{\text{int}}^{initial\,2}) - (\phi_{ext}^{final\,2} - \phi_{\text{int}}^{final\,2})}{\phi_{ext}^{initial\,2} - \phi_{\text{int}}^{initial\,2}}$$

Facteur Q :

$$Q = \frac{(e_2 - e_1)/e_1}{(\phi_{ext}^{final} - \phi_{ext}^{initial})/\phi_{ext}^{initial}}$$

CONFIDENTIEL

Annexe 5 : Gamme de transformation du tube ODS ferritique K12-M2

Détails des passes de laminage

SCHEMA DE DESCENTE REALISE								
16,53	13,72	1,405	Tolérance	Longueur finale		TTH ébauche : 1050°C-1h sous air + refr lent (vit ~ 25°C/h) suivi de TTh : 1250°C-30min sous vide + refr. lent (Bodycote)		
10,73	9,73	0,5	± 0,05					
ODS : 14Cr-AR								
Prélèv. échantillon n°	*dia ext*	*dia int*	*épais.*	*écrouis.*	*écrouis.tot*	*fact Q*	*longueur*	*Dureté*
échantillon 5 mm	16,53	13,72	1,41				0,380	316HV1 (TTh bodycoot-1250°-1h00-)
échantillon 5 mm	*15,39*	*13,05*	*1,17*	*21,71*	*21,71*	*2,43*	*0,480*	348HV1
échantillon 5 mm			*TTH 1200°-1h00- refroidissement lent (80°/heure)*					300HV1 sur echantillon
échantillon 5 mm								306HV1 sur tube
échantillon 5 mm	*14,02*	*11,98*	*1,02*	*20,30*	*37,60*	*1,44*	*0,602*	338HV1
			TTH 1200°-1h00- refroidissement lent (80°/heure)				0,590	288HV1
échantillon 5 mm	*12,70*	*10,95*	*0,88*	*21,97*	*51,31*	*1,51*	*0,756*	**327HV1**
échantillon 5 mm			*TTH 1200°-1h00- refroidissement lent (80°/heure)*				0,450	**281 HV1** *Decoupe en 2 : ~ 450mm pour poursuite laminage HPTR selon gamme ci-dessous et ~250mm pour essais d'étirage*
échantillon 5 mm	*12,05*	*10,60*	*0,73*	*20,65*	*61,36*	*3,35*	*0,520*	***304 HV1*** *prélèvement de 50 mm*
échantillon 5 mm	*11,36*	*10,16*	*0,60*	*21,37*	*69,62*	*3,01*	*0,630*	**335 HV1** *prélèvement de 30 mm*
	10,73	*9,73*	*0,50*	*20,77*	*75,93*	*3,01*	*0,795*	**324 HV1**
	Obtention d'un tube fini de longueur 795 mm - code matière K12-M1 (324 HV1)							
	Découpe de ~600mm pour Traitement thermique final : Revenu 750°C-1H sous vide - refroid. rapide (vit 70°C/min)							
	Code matière K12-M2 (322 HV1)							

Formule utilisée pour le calcul du taux de réduction de section par passe laminage :

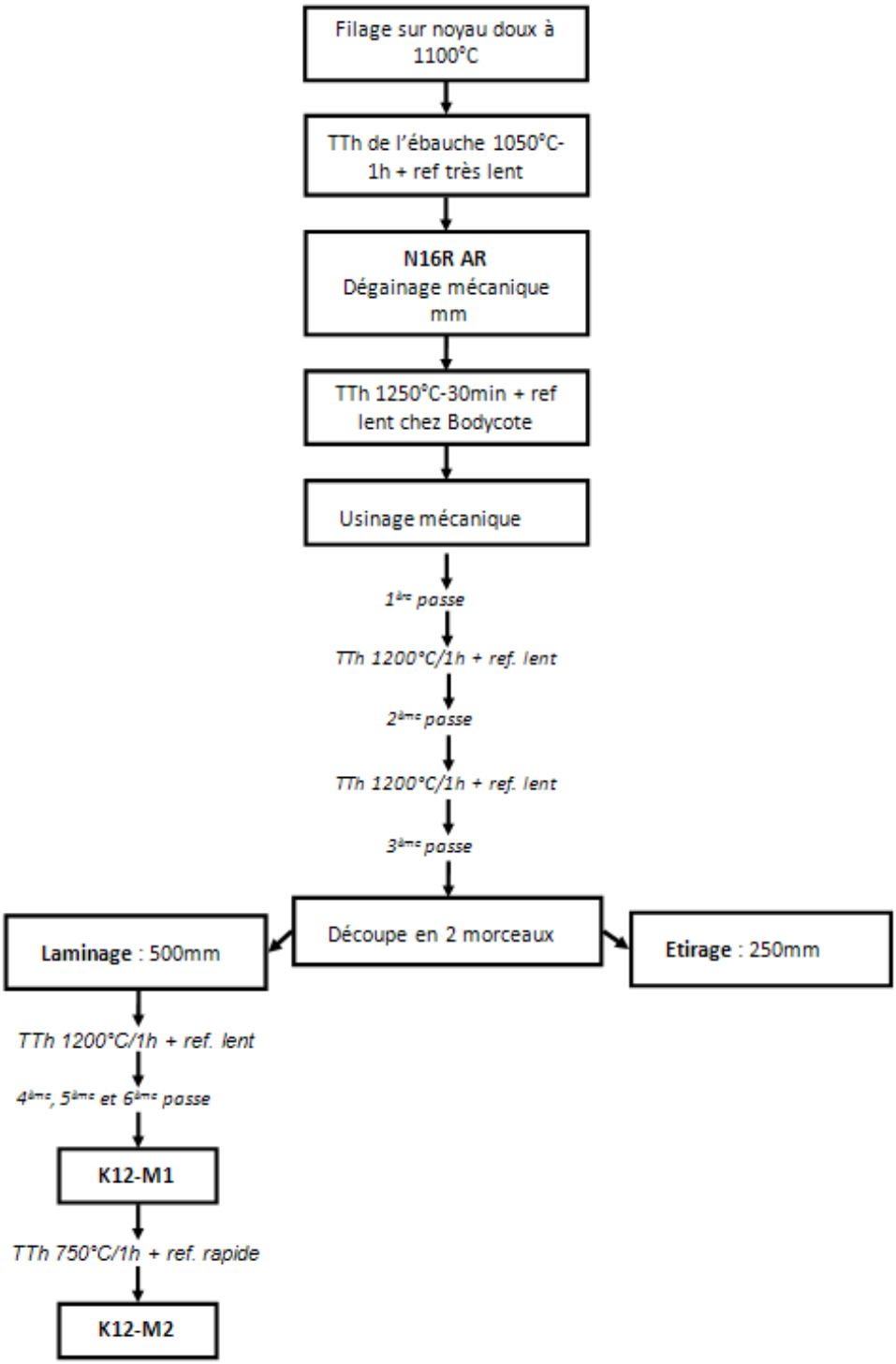
$$\varepsilon = \frac{(\phi_{ext}^{initial\,2} - \phi_{\text{int}}^{initial\,2}) - (\phi_{ext}^{final\,2} - \phi_{\text{int}}^{final\,2})}{\phi_{ext}^{initial\,2} - \phi_{\text{int}}^{initial\,2}}$$

Facteur Q :

$$Q = \frac{(e_2 - e_1)/e_1}{(\phi_{ext}^{final} - \phi_{ext}^{initial})/\phi_{ext}^{initial}}$$

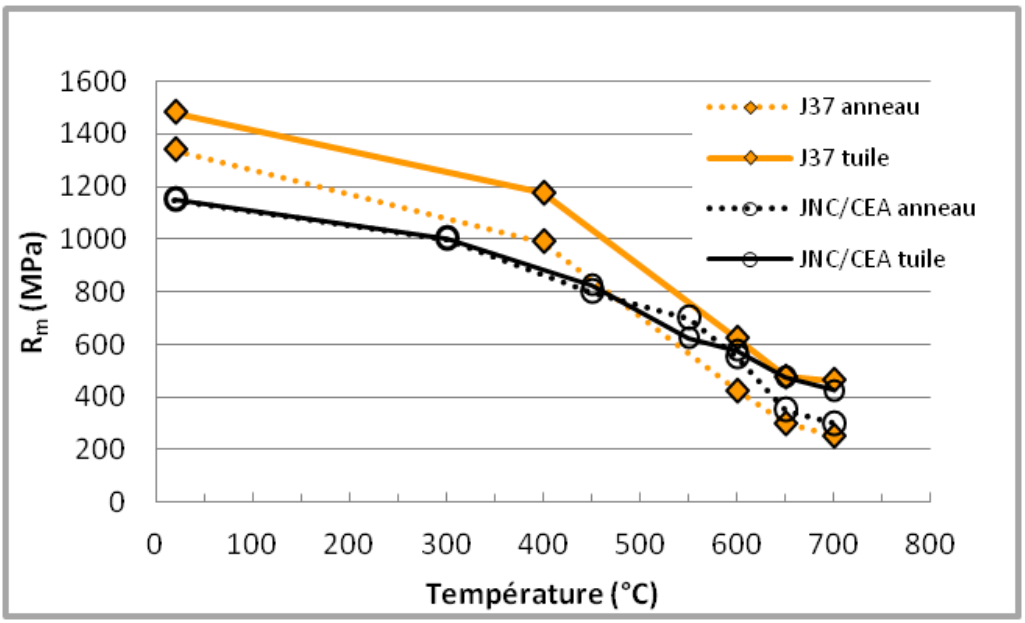
CONFIDENTIEL

Schéma de la gamme K12-M2



CONFIDENTIEL

Annexe 6 : Comparaison des tubes ODS ferritiques avec la littérature



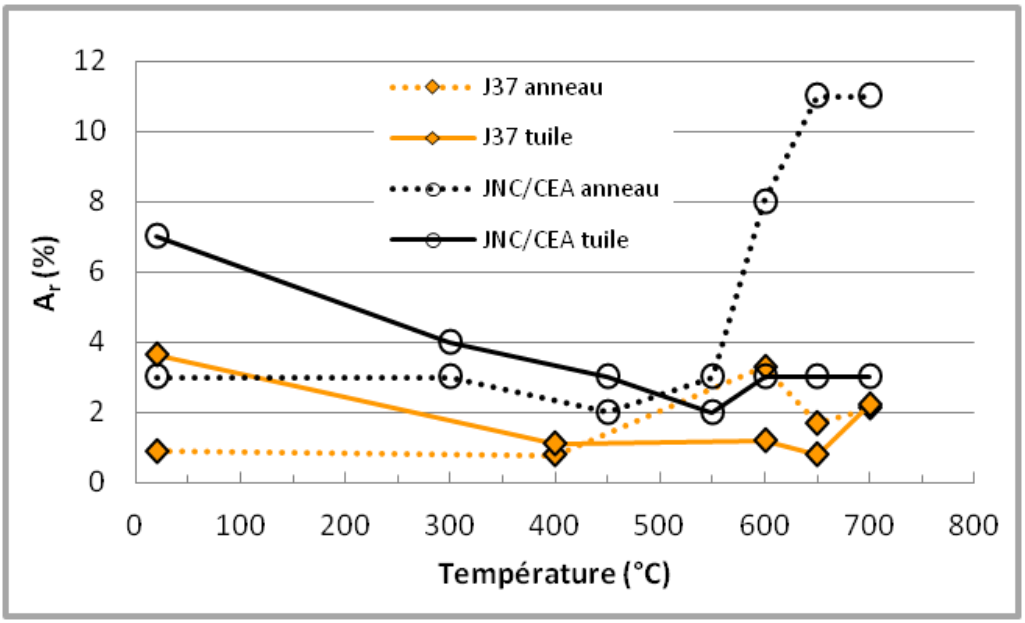


Figure 0-10 : Comparaison des propriétés en traction pour le tube ODS ferritique CEA gamme basse température (code SRMA J37), et CEA/JNC [Alamo 2001].

CONFIDENTIEL

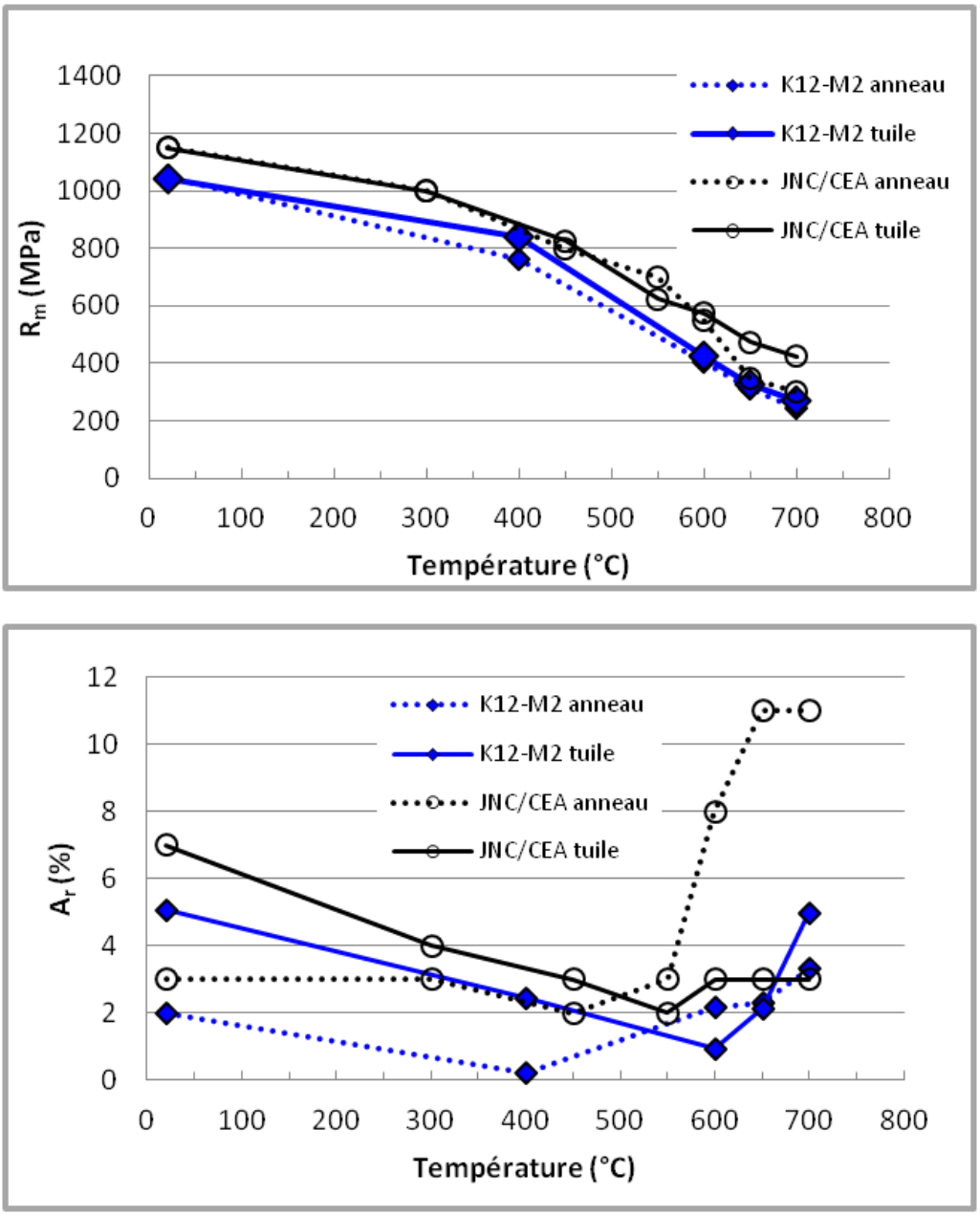


Figure 0-11 : Comparaison des propriétés en traction pour le tube ODS ferritique CEA gamme haute température (code SRMA K12-M2), et CAE/JNC [Alamo 2001].

CONFIDENTIEL

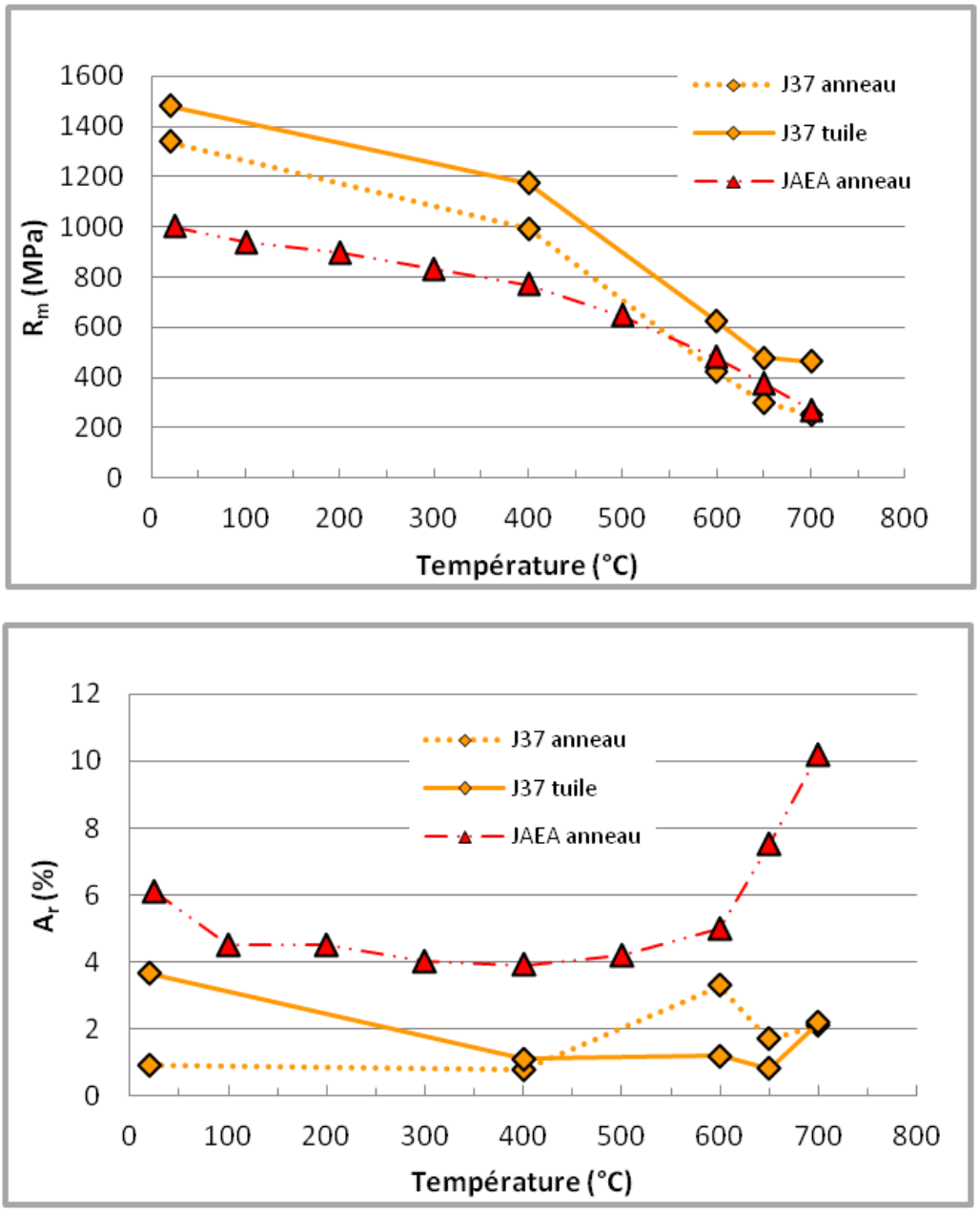


Figure 0-12 : Comparaison des propriétés en traction pour le tube ODS ferritique CEA gamme basse température (code SRMA J37), et le tube JAEA [Inoue 2008].

CONFIDENTIEL

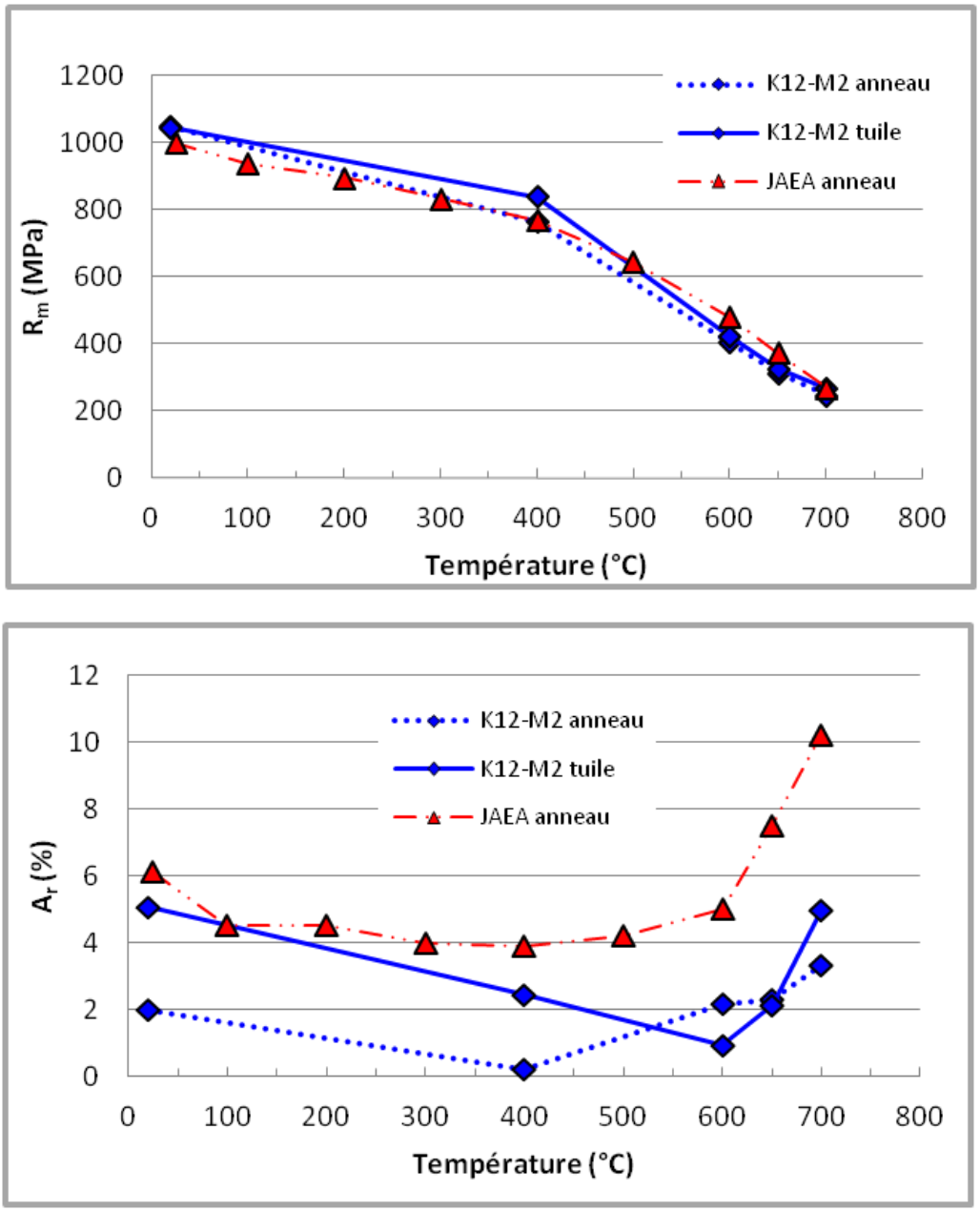


Figure 0-13 : Comparaison des propriétés en traction pour le tube ODS ferritique CEA gamme haute température (code SRMA K12-M2), et le tube JAEA [Inoue 2008].

Annexe 7 : Comparaison tubes/barres ODS ferritiques

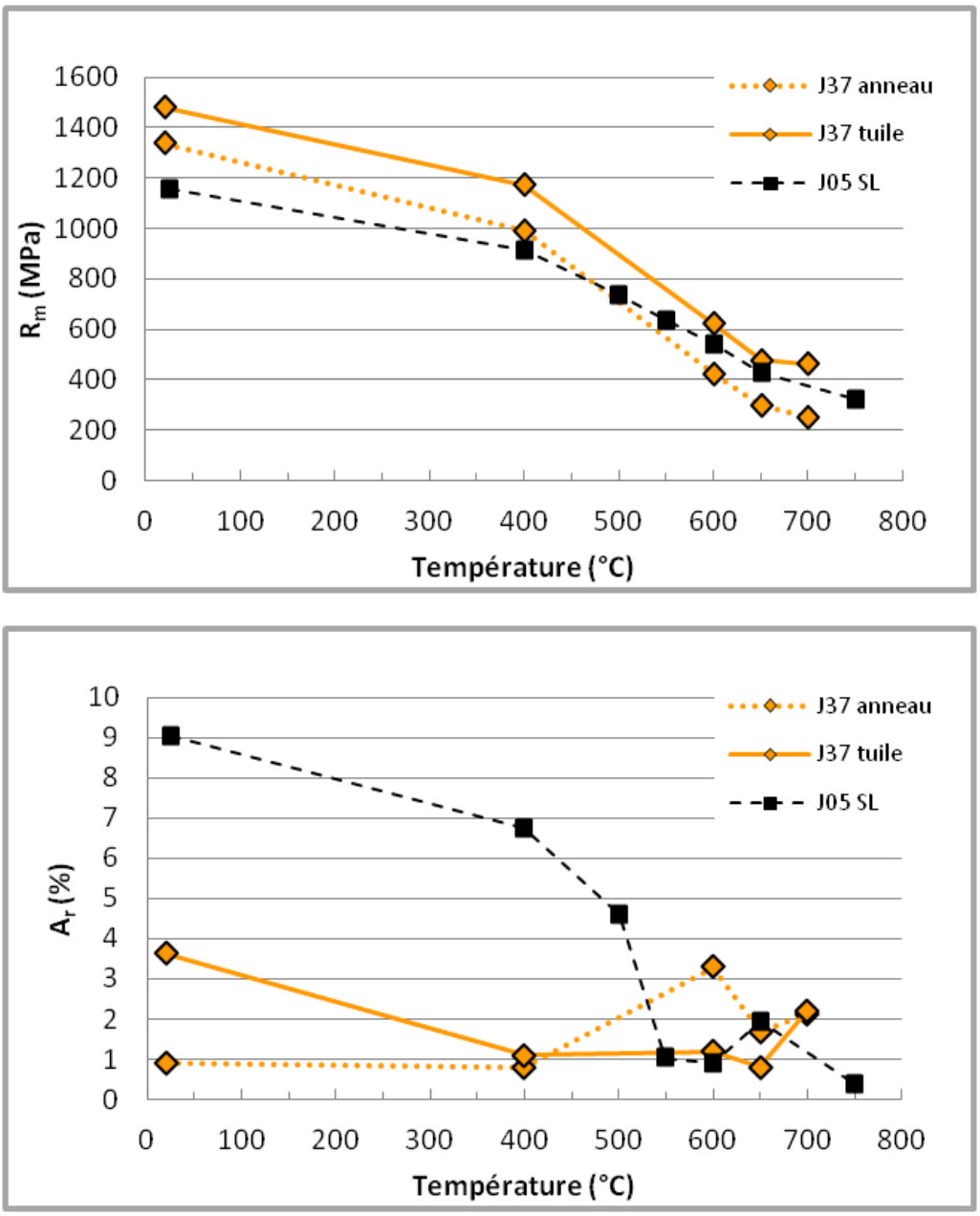


Figure 0-14 : Comparaison des propriétés en traction pour le tube ODS ferritique CEA gamme basse température (code SRMA J37) et la barre ODS ferritique CEA (code SRMA J05).

CONFIDENTIEL

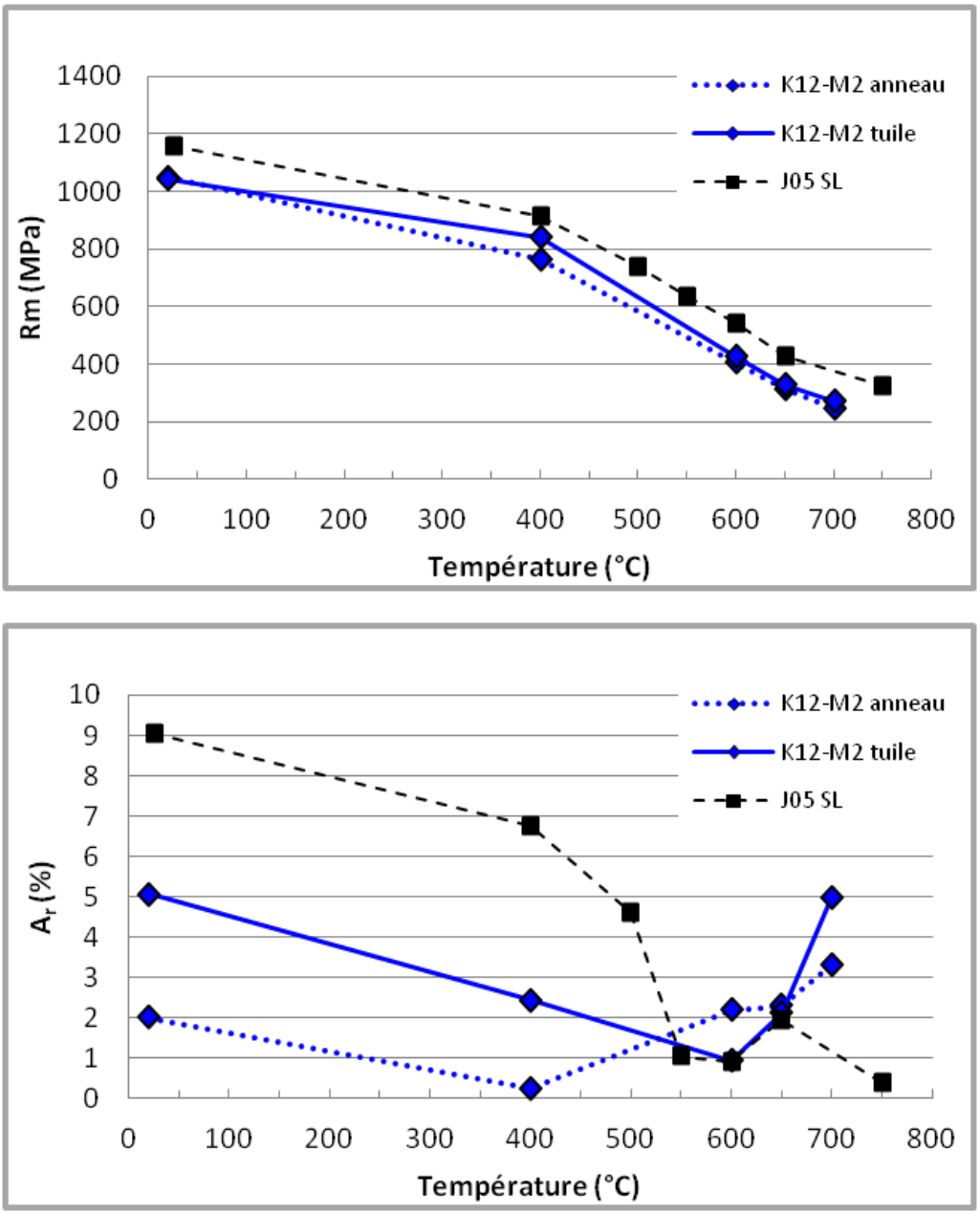


Figure 0-15 : Comparaison des propriétés en traction pour le tube ODS ferritique CEA gamme haute température (code SRMA K12-M2) et la barre ODS ferritique CEA (code SRMA J05).

CONFIDENTIEL

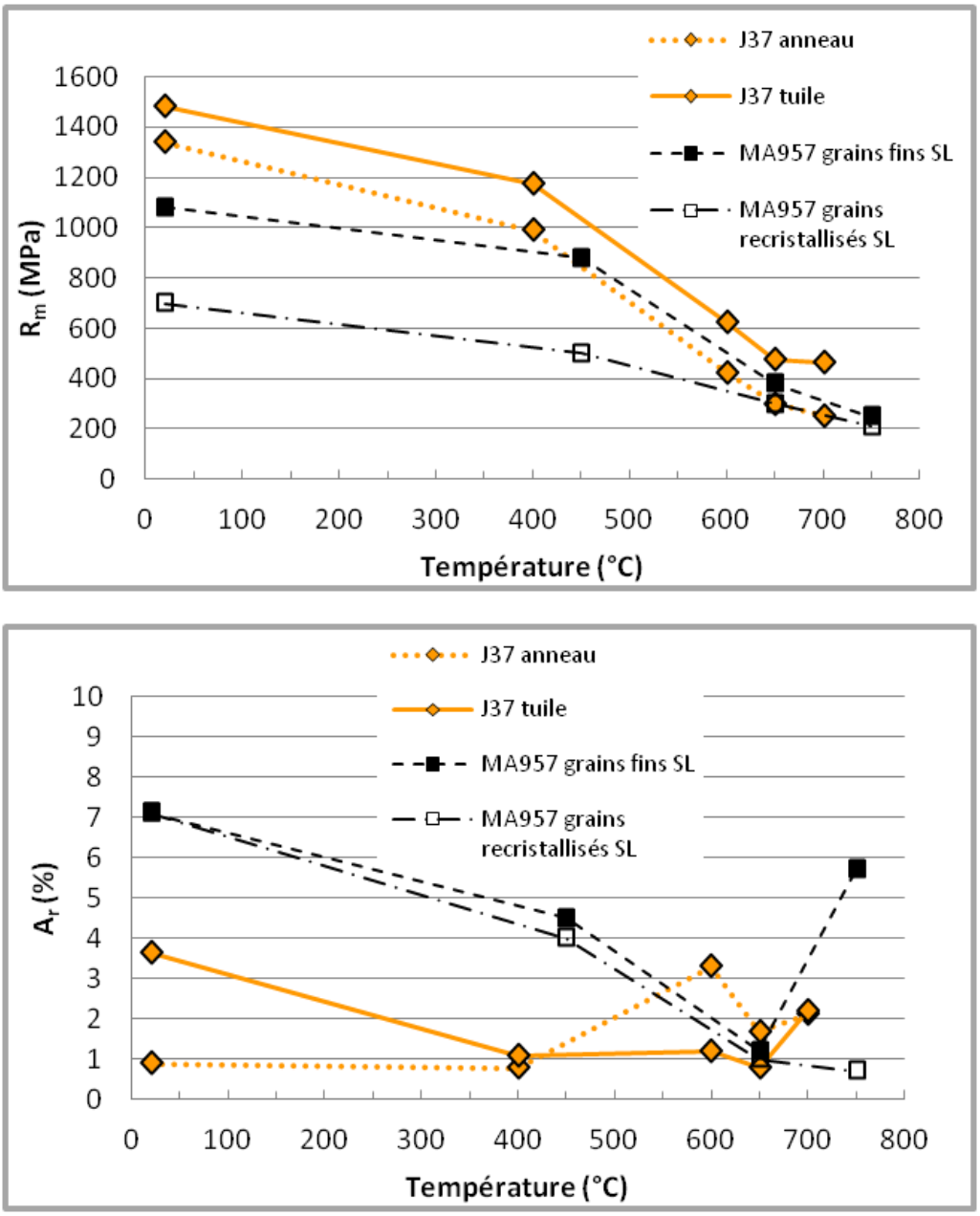


Figure 0-16 : Comparaison des propriétés en traction pour le tube ODS ferritique CEA gamme basse température (code SRMA J37) et la barre ODS ferritique MA957 [Réglé 1994].

CONFIDENTIEL

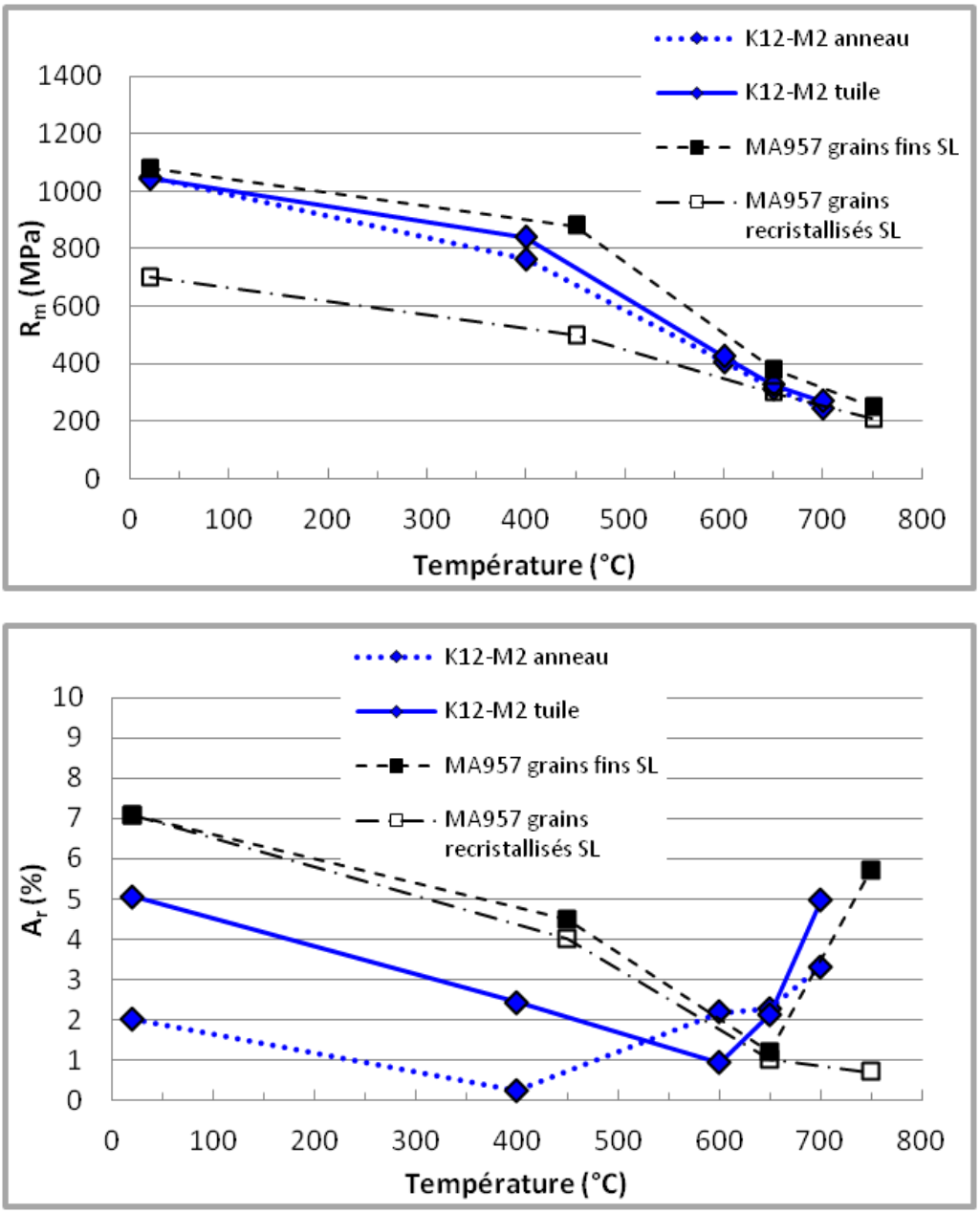


Figure 0-17 : Comparaison des propriétés en traction pour le tube ODS ferritique CEA gamme haute température (code SRMA K12-M2) et la barre ODS ferritique MA957 [Réglé 1994].

CONFIDENTIEL

Annexe 8 : Gamme de transformation du tube ODS martensitique J95-M3

Détails des passes de laminage

SCHEMA DE DESCENTE REALISE									
Ebauche	16,15	12,53	1,81	Tolérance	Longueur finale				
Géométrie finale	10,73	9,73	0,50	± 0,05					
Tubes	**9Cr - av**								
	Prélèv. échantillon n°	*dia ext*	*dia int*	*épais.*	*écrouis.*	*écrouis.tot*	*fact Q*	*longueur*	
Ebauche		16,15	12,53	1,81				0,33	hv 289 avant / hv 300 arriere
passe 1	*échantillon 5 mm*	*15,00*	*12,00*	*1,50*	*21,98*	*21,98*	*2,41*	*0,42*	hv 345 arrière
passe 2	*échantillon 5 mm*	14,04	11,58	1,23	22,19	39,29	2,81	0,54	hv 362 arrière
	échantillon 5 mm	TTH 1050° -1h00- refroidissement lent (80°/heure)							hv 299 arrière
passe 3	*échantillon 5 mm*	*13,06*	*11,00*	*1,03*	*21,36*	*52,26*	*2,33*	*0,69*	hv 356 arrière
passe 4	*échantillon 5 mm*	*12,23*	*10,60*	*0,82*	*24,92*	*64,16*	*3,28*	*0,91*	hv 371 arrière
	échantillon 5 mm	TTH 1050° -1h00- refroidissement lent (80°/heure)							hv 310 arrière
passe 5	*échantillon 5 mm*	*11,43*	*10,14*	*0,65*	*25,23*	*73,20*	*3,19*	*1,22*	hv 363 arrière
passe 6	*échantillon 5 mm*	*10,76*	*9,73*	*0,52*	*24,15*	*79,67*	*3,44*	*1,60*	hv 373 arrière
Tube final (J95-M1) = 1600 mm	découpe de 4 tronçons de 250 mm pour essais de traitements thermiques + 1 échantillon de 60 mm pour analyse chimique reste donc 500 mm fourni au LA2M (L Toualbi)								
Tronçon N°1 (J95-M2)= 250 mm	TTh 900°-30mn-refroidissement rapide (70°mn) + TTh 750°-1h00-refroidissement rapide (70°mn)								
Tronçon N°2 (J95-M3)= 250 mm	TTh 1050°-1h00-refroidissement rapide (70°mn) + TTh 750°-1h00-refroidissement rapide (70°mn)								
Tronçon N°3 (J95-M4)= 250 mm	TTh 1200°-30mn-refroidissement rapide (70°mn) + TTh 750°-1h00-refroidissement rapide (70°mn)								
Tronçon N°4 (J95-M5)= 250 mm	TTh 1050°-30mn-refroidissement lent (70°heure)								

Formule utilisée pour le calcul du taux de réduction de section par passe laminage :

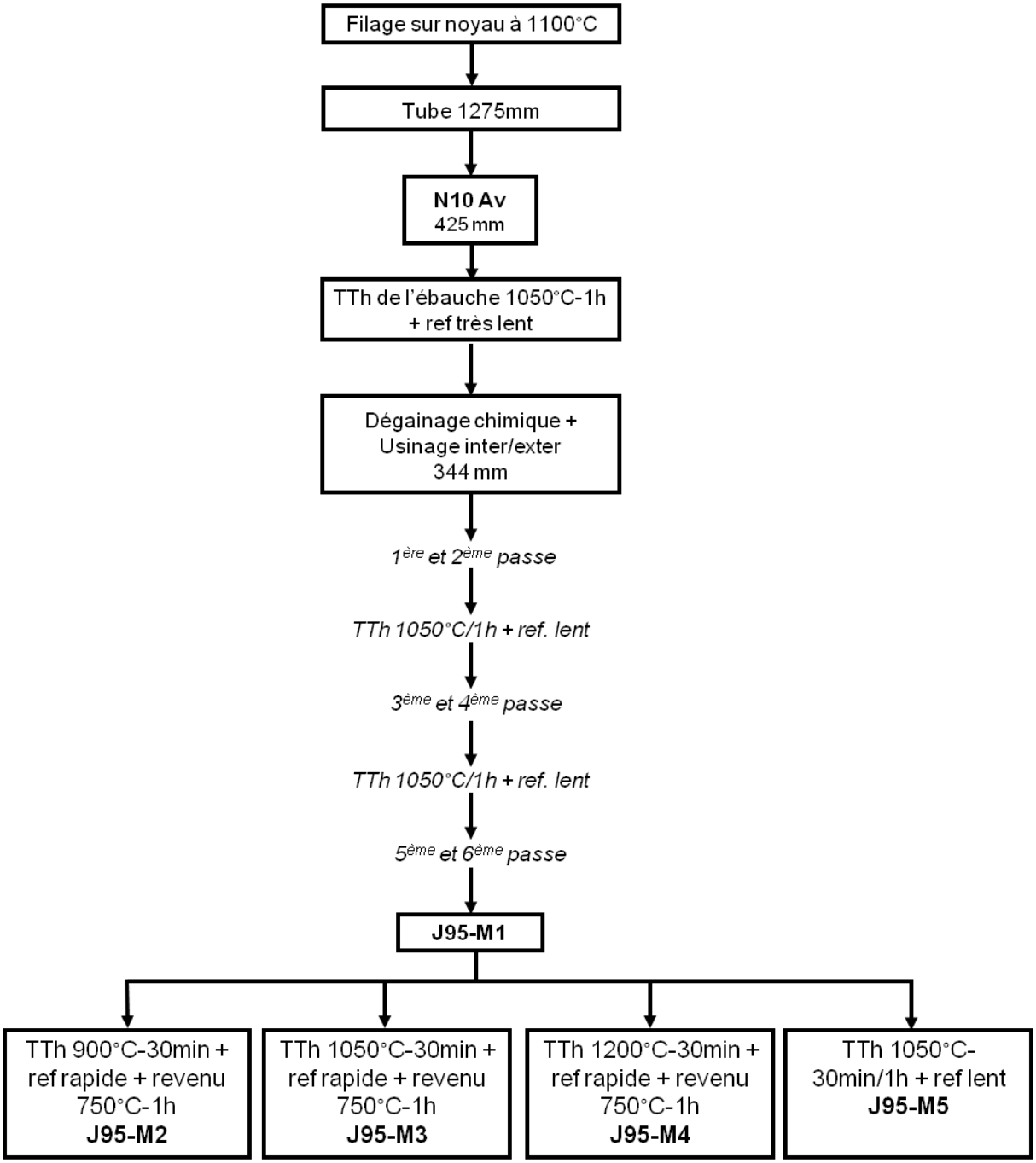
$$\varepsilon = \frac{(\phi_{ext}^{initial\,2} - \phi_{\text{int}}^{initial\,2}) - (\phi_{ext}^{final\,2} - \phi_{\text{int}}^{final\,2})}{\phi_{ext}^{initial\,2} - \phi_{\text{int}}^{initial\,2}}$$

Facteur Q :

$$Q = \frac{(e_2 - e_1)/e_1}{(\phi_{ext}^{final} - \phi_{ext}^{initial})/\phi_{ext}^{initial}}$$

CONFIDENTIEL

Schéma de la gamme J95-M3



CONFIDENTIEL

Annexe 9 : Détails de résultats de traction de la nuance ODS martensitique : recherche du traitement thermique final optimisé

Matériau	T (°C)	$R_{0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_r (%)	A_t (%)
Tube J95-M2 Tuiles	20	1114	1247	4,5	9,6
	400	906	1002	3,2	8,7
	600	438	522	3,5	31,6
	650	353	423	5,3	29,0
	700	265	335	5,8	23,8
Tube J95-M3 Tuiles	20	1071	1204	4,8	9,2
	400	878	968	3,0	7,9
	600	450	518	2,2	29,2
	650	369	412	4,4	30,4
	700	268	330	5,0	29,6
Tube J95-M4 Tuiles	20	921	1055	5,0	11,1
	400	737	810	2,9	7,,6
	600	386	430	1,8	29,4
	650	277	315	2,7	33,2
	700	216	250	2,6	31,9
Tube J95-M5 Tuiles	20	746	979	11,3	17,6
	400	594	776	9,1	13,7
	600	385	431	7,3	27,2
	650	321	370	7,2	32,5
	700	271	312	7,0	20,9

Tableau 0-2 : Résultats de traction de quatre tubes ODS Fe-9Cr-1W ayant subi différents traitements thermiques (éprouvettes tuiles).

CONFIDENTIEL

Matériau	T (°C)	$R_{0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_r (%)	A_t (%)
Tube J95-M2 Anneaux	20	1094	1210	2,7	5,7
	400	922	979	1,1	1,3
	600	520	580	1,7	9,8
	650	434	512	3,7	6,5
	700	267	369	3,5	6,1
Tube J95-M3 Anneaux	20	1068	1186	2,7	9,5
	400	922	986	1,4	4,1
	600	526	568	1,5	12,2
	650	480	548	3,0	10,0
	700	320	370	3,2	8,5
Tube J95-M4 Anneaux	20	940	1051	2,8	9,1
	400	798	841	1,3	3,9
	600	424	470	1,9	8,7
	650	340	384	2,9	9,4
	700	267	295	2,2	9,7
Tube J95-M5 Anneaux	20	782	981	6,7	13,5
	400	659	781	3,7	5,0
	600	420	483	3,8	13,4
	650	367	411	3,0	12,8
	700	321	347	2,8	7,7

Tableau 0-3 : Résultats de traction de quatre tubes ODS Fe-9Cr-1W ayant subi différents traitements thermiques (éprouvettes anneaux).

CONFIDENTIEL

Annexe 10 : Comparaison des tubes ODS martensitiques avec la littérature

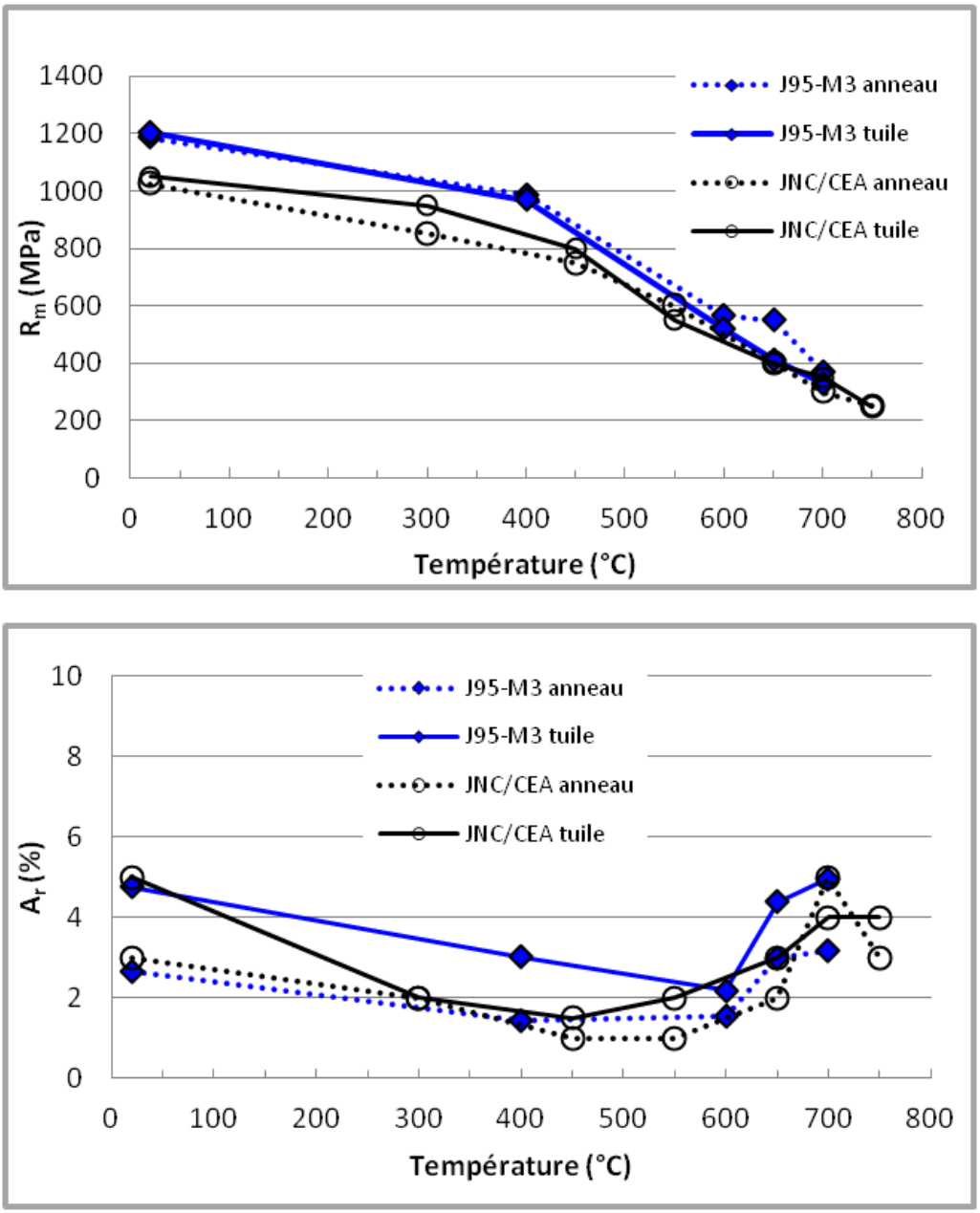


Figure 0-18 : Comparaison des propriétés en traction pour les tubes ODS martensitiques CEA Fe-9Cr-1W code SRMA J95-M3 (courbes bleues), et CEA/JNC Fe-9Cr-2W [Ukai, Alamo 04] (courbes noires).

CONFIDENTIEL

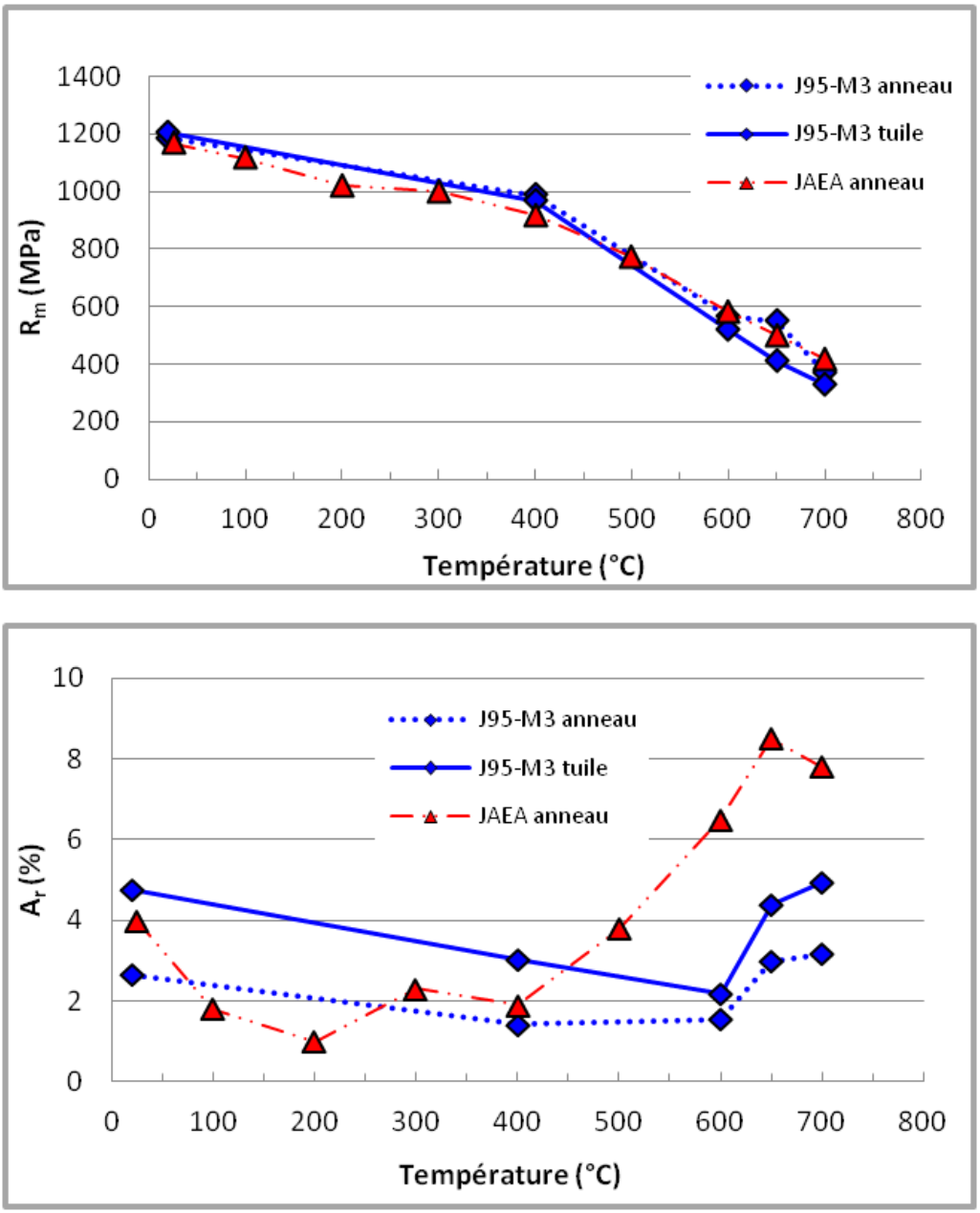
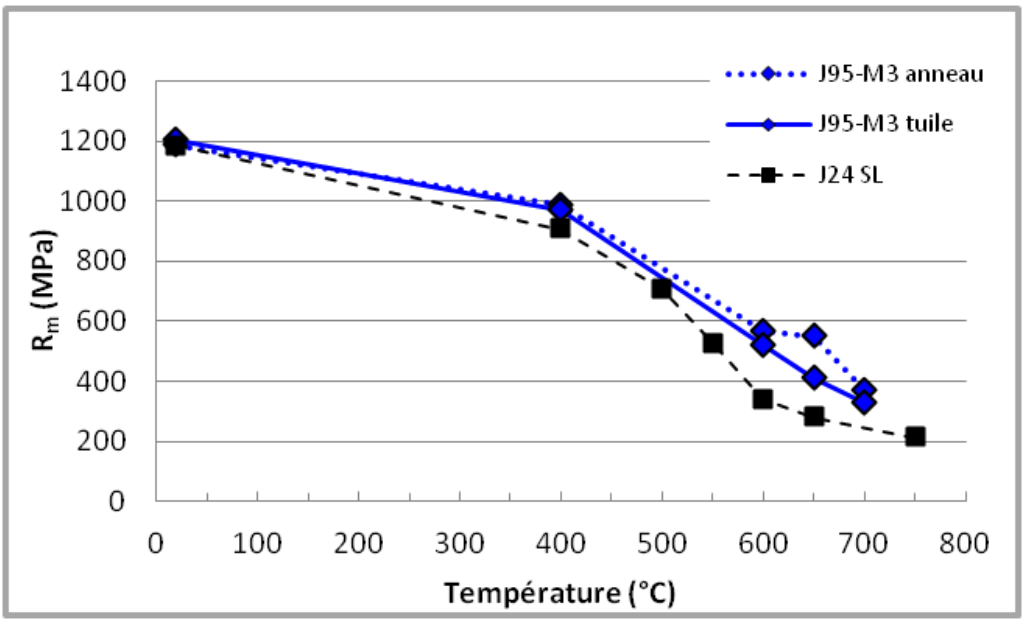


Figure 0-19 : Comparaison des propriétés en traction pour les tubes ODS martensitiques CEA Fe-9Cr-1W code SRMA J95-M3 (courbes bleues), et JAEA Fe-9Cr-2W [Ukai 02] (courbes rouges).

Annexe 11 : Comparaison tubes/barres ODS martensitiques



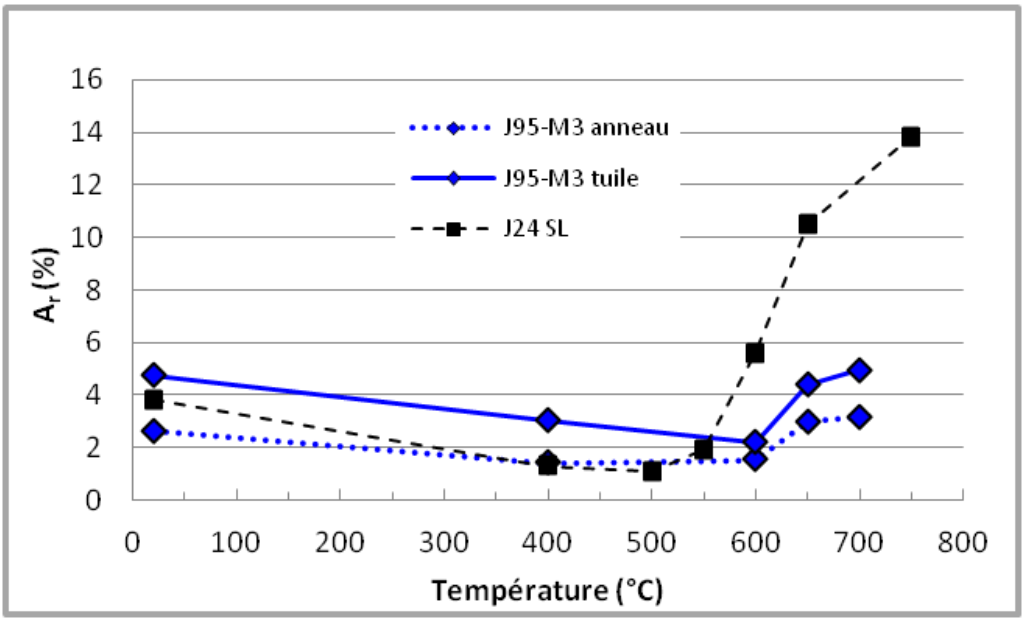


Figure 0-20 : Comparaison des propriétés en traction pour le tube ODS martensitique CEA Fe-9Cr-1W J95-M3 (courbes bleues) et la barre ODS martensitique Fe-9Cr-1W J24 (rectangles noirs).

CONFIDENTIEL

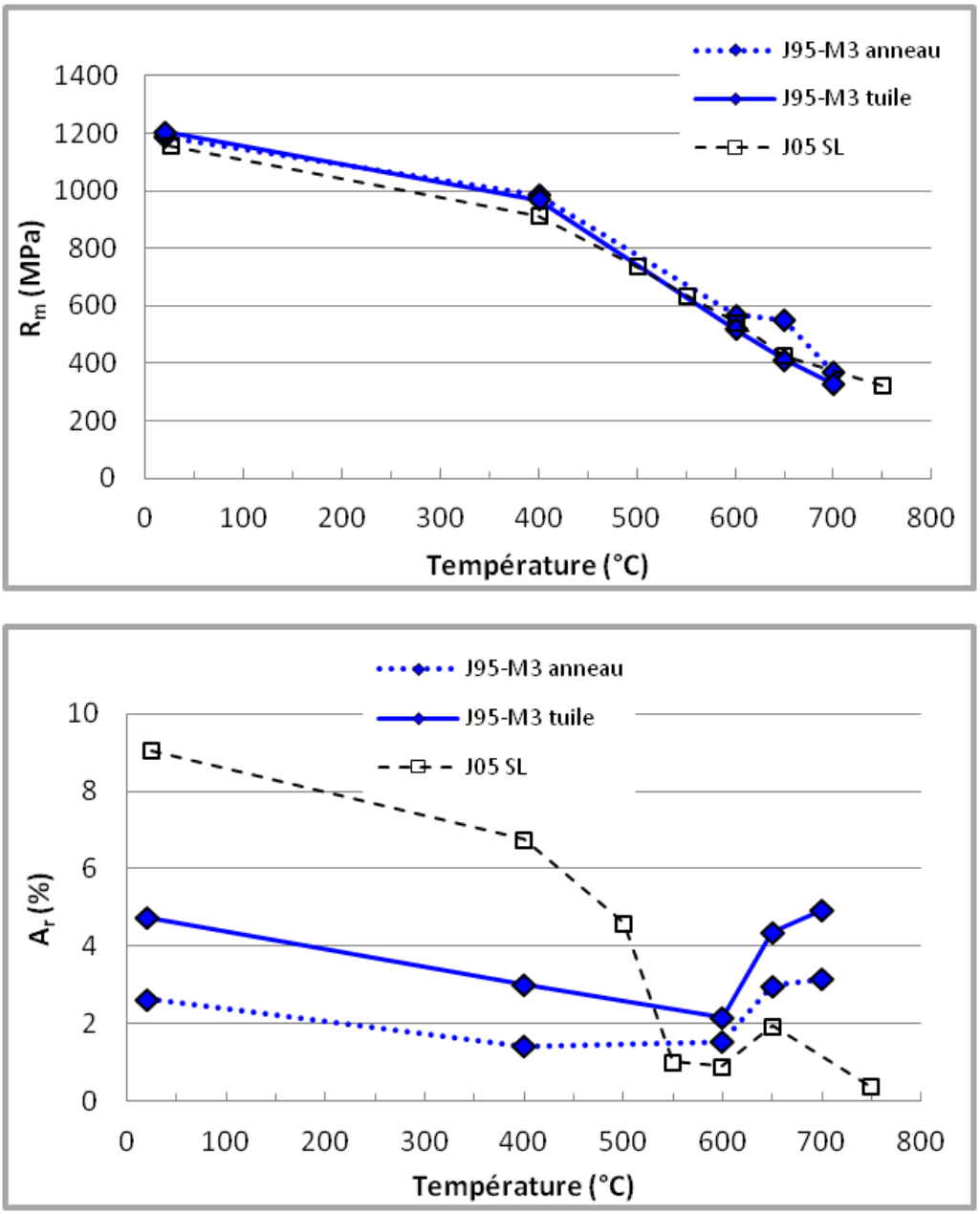


Figure 0-21 : Comparaison des propriétés en traction pour le tube ODS martensitique CEA (courbes bleues) et la barre ODS ferritique (rectangles noirs).

CONFIDENTIEL

Annexe 12 : Gamme de transformation du tube ODS martensitique J35

Détails des passes de laminage

SCHEMA DE DESCENTE REALISE

Ebauche	**18,46**	**15,8**	1,33	Tolérance	**Longueur initiale : 675mm**
Géométrie finale	**10,73**	**9,73**	0,5	± 0,05	**Longueur finale : 1600mm (Tube 10-1)**
					Longueur finale : 595mm (Tube 10-2B)

Ebauche obtenue par filage sur aiguille à 1100°C (R = 17) + TTh 1050°-1h, ref. lent + TTH 1250°C-30min, sous vide - ref. lent

Tubes Nuance 10 : Fe-9Cr-1W-0,2Ti-0,3Y_2O_3

	Prélèv. échantillon n°	*dia ext*	*dia int*	*épais.*	*écrouis.*	*écrouis.tot*	*fact Q*	*Longueur (m)* Gamme 1 (réf. 10-1)	*Longueur (m)* Gamme 2 (réf. 10-2B)
Ebauche		18,46	15,8	1,33				0,675	
passe 1		17,1	14,7	1,200	16,25	16,25	1,33	0,81	
passe 2		16	13,85	1,075	15,91	29,58	1,62	0,96	
passe 3		14,6	12,66	0,970	17,60	41,97	1,12	1,16	
TTh 1200°C-1H ref. lent sur 620mm gamme 1	*Découpe du tube en deux tronçons : 480mm pour la gamme 2 sans TTh ; 620mm pour la gamme 1 avec TTh*							0,62	0,48
passe 4		13,8	12	0,900	12,19	49,04	1,32	0,71	0,55
passe 5		13,12	11,47	0,825	12,63	55,48	1,69	0,81	0,63
PAS DE TRAITEMENT	*Prélèvement dureté*							*0,81*	0,62
passe 6		*12,45*	*11*	*0,725*	*16,20*	*62,69*	*2,37*	*0,96*	*0,75*
passe 7		*11,9*	*10,62*	0,640	15,23	68,37	2,65	1,14	0,88
PAS DE TRAITEMENT	*Prélèvement dureté et découpe de 450mm (sur gamme 2 : 880mm) et mise en réserve (ref. 10-2A)*							1,13	0,43
passe 8		*11,29*	*10,16*	0,565	15,91	73,40	2,29	1,34	0,51
passe 9		*10,73*	*9,73*	0,500	15,59	77,55	2,32	1,59	0,60
								↓ TTH 750°C-1h Refdt rapide (70°C/min)	↓ TTH 750°C-1h Refdt rapide (70°C/min)
								code SRMA J35	code SRMA J36

paramètres gamme mise en forme : { **Ecrouissage/passe < 18%**, **Facteur Q compris entre 1,1 et 2,7**

Formule utilisée pour le calcul du taux de réduction de section par passe laminage :

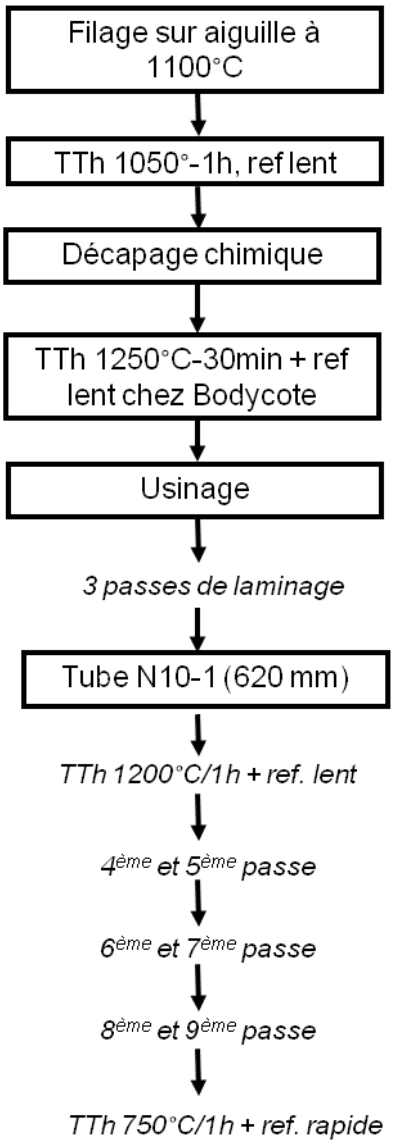
$$\varepsilon = \frac{(\phi_{ext}^{initial\,2} - \phi_{\text{int}}^{initial\,2}) - (\phi_{ext}^{final\,2} - \phi_{\text{int}}^{final\,2})}{\phi_{ext}^{initial\,2} - \phi_{\text{int}}^{initial\,2}}$$

Facteur Q :

$$Q = \frac{(e_2 - e_1)/e_1}{(\phi_{ext}^{final} - \phi_{ext}^{initial})/\phi_{ext}^{initial}}$$

CONFIDENTIEL

Schéma de la gamme J35



CONFIDENTIEL

Annexe 13 : Schéma des plans des éprouvettes de mesure de contraintes longitudinales

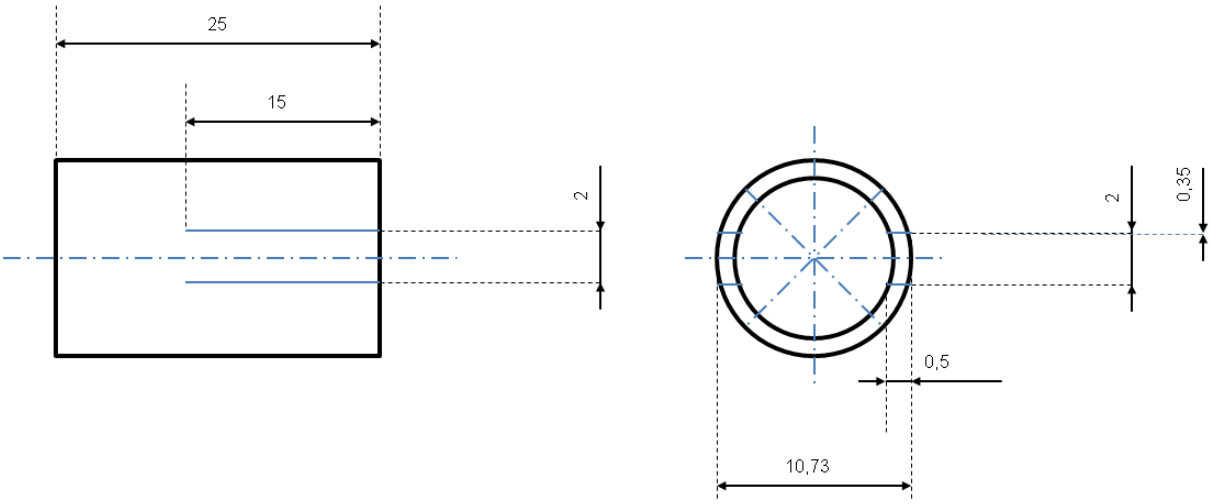


Figure 0-22 : Schéma du plan de l'éprouvette de mesure des contraintes longitudinales.

Annexe 14 : Exemple de mesure par ombroscopie laser (contraintes longitudinales)

Evolution du diamètre ext. avant et après découpes languettes sur toute la circonférence du tube

Métrologie du tube (diamètre externe) : profilométrie

	mesure tube initial		languette : ne prendre que la 1ère mesure pour déterminer la déflexion							
Position	0	2	4	6	8	10	12	14	16	17
	10.743	10.751	10.787	10.918	11.216	11.579	12.087	12.737	13.515	13.959
	10.727	10.731	10.742	10.765	10.840	11.157	11.634	12.220	12.914	13.313
	10.701	10.697	10.694	10.695	10.710	10.717	10.724	10.730	10.734	10.823
	10.679	10.673	10.667	10.658	10.657	10.654	10.654	10.653	10.649	10.648
	10.671	10.663	10.657	10.648	10.636	10.631	10.628	10.624	10.616	10.620
	10.686	10.682	10.677	10.672	10.660	10.657	10.655	10.656	10.653	10.656
	10.712	10.712	10.715	10.723	10.720	10.725	10.731	10.737	10.843	11.165
	10.735	10.742	10.766	10.803	10.947	11.321	11.766	12.363	13.090	13.499
Valeur Max	**10.743**	**10.751**	**10.787**	**10.918**	**11.216**	**11.579**	**12.087**	**12.737**	**13.515**	**13.959**
Valeur Min	**10.671**	**10.663**	**10.657**	**10.648**	**10.636**	**10.631**	**10.628**	**10.624**	**10.616**	**10.620**
Valeur Moy	**10.707**	**10.706**	**10.713**	**10.735**	**10.798**	**10.930**	**11.110**	**11.340**	**11.627**	**11.835**

Longueur (mm)	15	E (Mpa)	225000
h (mm)	0.5		
b (mm)	2		
Igz (mm4)	0.0208333		
Umax (mm)	1.626125		
q (N/mm)	1.204537		
Contrainte x max (Mpa)		**813.063**	

CONFIDENTIEL

Annexe 15 : Exemple de mesure par ombroscopie laser (contraintes orthoradiales)

Evolution du diamètre ext. avant et après découpes languettes sur toute la circonférence du tube

Métrologie du tube (diamètre externe) : 6 points de mesure

n°1 : entaille en haut + sens trigo

Position	1	2	3	4	5	6
	10.865	10.875	10.882	10.881	10.875	10.883
	10.861	10.887	10.88	10.86	10.881	10.875
	10.874	10.885	10.868	10.853	10.882	10.898
	10.885	10.866	10.863	10.87	10.885	10.864
	10.885	10.859	10.87	10.88	10.889	10.858
	10.882	10.872	10.877	10.882	10.88	10.87
	10.867	10.88	10.88	10.892	10.888	10.873
	10.856	10.887	10.893	10.887	10.875	10.887
Valeur Max	**10.885**	**10.887**	**10.893**	**10.892**	**10.889**	**10.898**
Valeur Min	**10.856**	**10.859**	**10.863**	**10.853**	**10.875**	**10.858**
Valeur Moy	**10.872**	**10.876**	**10.877**	**10.876**	**10.882**	**10.876**

Valeur Moy diamètre externe de l'anneau en taillé				**10.876**		
Valeur Moy diamètre externe initial			**10.707**	*10.73*		
E	225000					
epsilon theta theta	0.000627211	0.000728401				
Sigma theta theta	141.1225814	**163.890**				

CONFIDENTIEL

Annexe 16 : Campagne de fatigue oligocyclique

La simulation numérique du laminage à pas de pèlerin type HPTR a été réalisée dans le cadre de la thèse d'Esteban Vanegas [Vanegas 2012]. Un des besoins premiers est la détermination des lois de comportement qui seront utilisées pour le modèle. Pour déterminer ces lois, des essais de fatigue oligocyclique ont été mis en place. Le procédé de déformation (laminage à pas de pèlerin) est connu pour s'apparenter à une déformation cyclique de faible amplitude. Les essais de fatigue oligocyclique présentent donc le double intérêt de pouvoir simuler expérimentalement une partie des phénomènes subis par le matériau lors de sa mise en forme et de pouvoir aider à la détermination des lois de comportement. Cette tâche, prise en charge par le CEMEF à partir des dépouillements effectués au CEA, a permis de proposer un article confrontant deux lois de comportement cycliques pour un tube ODS mis en forme à froid par laminage [Vanegas 2012a][9].

Le comportement en fatigue a été étudié sur les deux nuances de notre étude. Les essais de fatigue oligocyclique ne peuvent pas être réalisés sur tubes. Ils sont menés sur des éprouvettes standards (plan en annexe 17), usinées à partir de barres ODS filées et laminées au CEA. Il est évident que les résultats sont biaisés et que l'état métallurgique des barres ODS n'est pas forcément représentatif de celui des tubes en ODS. La nuance martensitique Fe-9Cr-1W (*code SRMA J24*) testée en fatigue est similaire au tube ODS Fe-9Cr-1W dans son état ferritique (*code SRMA J95-M5*). L'état métallurgique de la nuance ferritique Fe-14Cr-1W (*code SRMA J05*) testée en fatigue est légèrement différent de celui du tube ODS Fe-14Cr-1W issu de la gamme basse température (*code SRMA J37*), puisque la barre n'a pas subi d'écrouissage par laminage. Cependant, elle est constituée de grains fins, tout comme le tube J37.

Les essais de fatigue sont réalisés à température ambiante. La vitesse de déformation est fixée et l'amplitude de déformation varie avec un pas de 0,1% entre chaque cyclage, les transitions d'amplitude se faisant à déformation nulle. Pour simplifier la comparaison entre les deux nuances étudiées, les mêmes cyclages sont réalisés (Figure 0-23).

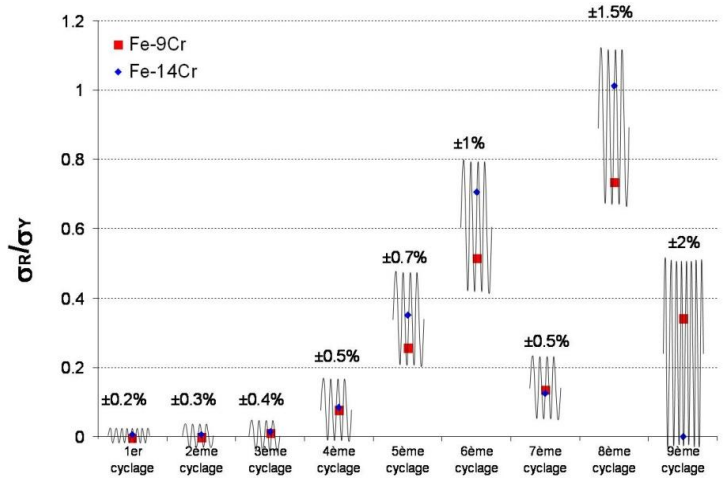


Figure 0-23 : Schéma du déroulement des essais de fatigue oligocyclique à plusieurs niveaux de déformation.

[9] [Vanegas 2012a] E. Vanegas-Márquez, K. Mocellin, L. Toualbi, Y. de Carlan, R.E. Logé, *A simple approach for the modeling of an ODS steel mechanical behavior in pilgering conditions*, Journal of Nuclear Materials 420 (2012) 479–490.

CONFIDENTIEL

Nuance martensitique :

- Déroulement de l'essai

1er cyclage $\Delta\varepsilon$ = ±0,2% N = 100 cycles

La stabilisation est plus rapide que prévue : l'effort maximal en traction est stable dès les 30 premiers cycles. Aucun effort n'est mesuré lorsque l'on revient à une déformation nulle. Le comportement est identique pour les deux cyclages suivants ($\Delta\varepsilon$ = ±0,3% pendant 50 cycles et $\Delta\varepsilon$ = ±0,4% pendant 50 cycles).

4ème cyclage $\Delta\varepsilon$ = ±0,5% N = 40 cycles

Un léger adoucissement apparaît : la valeur des efforts maximaux en traction et en compression diminue (il est plus facile de déformer l'éprouvette). La contrainte résiduelle σ_R à l'arrêt du cyclage, lors du retour à déformation nulle, est relativement faible (76 MPa).

5ème cyclage $\Delta\varepsilon$ = ±0,7% N= 30 cycles

L'adoucissement s'accentue et le cyclage est arrêté dès le 30ème cycle pour éviter de trop endommager l'éprouvette avant de réaliser toutes les amplitudes déformation prévues. La contrainte résiduelle σ_R est égale à 256 MPa à la fin de ce cyclage. En se basant sur la valeur de la limite élastique σ_Y obtenue pour cette nuance ODS Fe-9Cr-1W, de l'ordre de 1000 MPa, la contrainte résiduelle devient non-négligeable puisqu'elle représente 25% de la limite élastique (σ_R/σ_Y = 0,25).

6ème cyclage $\Delta\varepsilon$ = ±1% N = 25 cycles

L'adoucissement s'accentue encore et la contrainte résiduelle σ_R est importante (plus de 500 MPa) et représente plus de 50% de la limite élastique (σ_R/σ_Y = 0,51).

7ème cyclage $\Delta\varepsilon$ = ±0.5% N = 40 cycles

Pour le retour en amplitude décroissante, on choisit une sollicitation plus faible que celle envisagée ($\Delta\varepsilon$ = ±0.7%), de sorte à minimiser l'endommagement de l'éprouvette. A l'arrêt, la contrainte résiduelle σ_R est non-nulle (135 MPa), mais de rapport σ_R/σ_Y faible (σ_R/σ_Y = 0,12).

8ème cyclage $\Delta\varepsilon$ = ±1.5% N = 50 cycles

La contrainte résiduelle σ_R est très importante à l'arrêt du cyclage, puisqu'elle atteint 735 MPa, presque 75% de la valeur de la limite élastique. Dans la partie linéaire de décharge élastique, la pente de la courbe des efforts en fonction de la déformation change : l'éprouvette est endommagée.

9ème cyclage $\Delta\varepsilon$ = ±2% $N_{arrêt}$ = 81 cycles

Une fissure apparaît vers le 50ème cycle, et le bruit de craquement correspondant à l'ouverture de la fissure est audible dès le 20ème cycle. L'apparition de cette fissure entraîne la chute de l'effort maximal en traction et de la moyenne des efforts, car il est plus difficile de comprimer que de tractionner depuis l'apparition de la fissure. Une 2ème fissure apparaît vers le 65ème cycle (Figure 0-24). La courbe des efforts en fonction de la déformation présente alors un ventre concave (différence de résistance lorsque les fissures du matériau sont refermées). Le cyclage est arrêté au 81ème cycle, puis

CONFIDENTIEL

l'éprouvette est cassée au marteau après avoir été fragilisée par une trempe dans de l'azote liquide dans le but d'analyser le faciès de rupture.

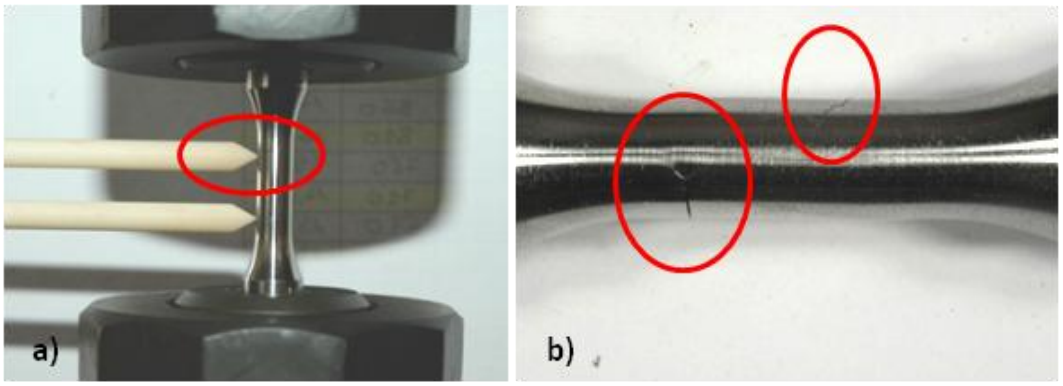


Figure 0-24 : a) Apparition de la première fissure, et b) vue des deux fissures visibles pendant l'essai.

- Fractographies MEB

L'analyse MEB du faciès de rupture de l'éprouvette de fatigue montre une seule amorce de fissure (Figure 0-25.a). La Figure 0-25.b montre la présence de stries de propagation et de fissures secondaires. Le faciès paraît ductile.

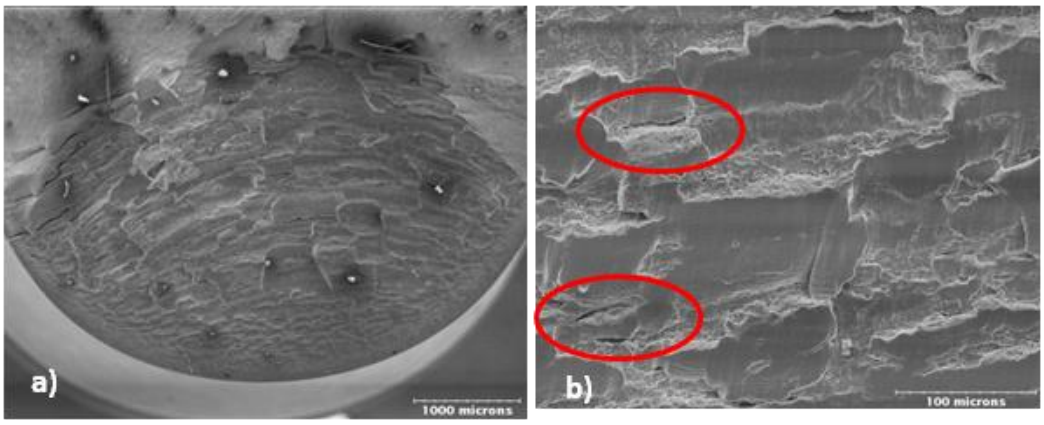


Figure 0-25 : a) Vue globale du faciès de rupture, et b) stries de propagation et fissures secondaires.

CONFIDENTIEL

Nuance ferritique :

- Déroulement de l'essai

1er cyclage $\Delta\varepsilon = \pm 0{,}2\%$ N = 100 cycles

Comme pour la nuance testée précédemment, la stabilisation est rapide. Aucun effort résiduel n'est mesuré lorsque l'on revient à déformation nulle. Le comportement est similaire pour les deux cyclages suivants : aucun effort résiduel n'est observé avant le 4ème cyclage.

4ème cyclage $\Delta\varepsilon = \pm 0{,}5\%$ N = 40 cycles

Un léger adoucissement apparaît : il est plus facile de déformer l'éprouvette. La contrainte résiduelle σ_R est relativement faible (75 MPa).

5ème cyclage $\Delta\varepsilon = \pm 0{,}7\%$ N = 30 cycles

L'adoucissement s'accentue : l'effort maximal en traction diminue d'abord rapidement puis se stabilise. Le cyclage est arrêté dès le 30ème cycle pour éviter de trop endommager l'éprouvette avant de réaliser tous les niveaux de déformation prévus. La contrainte résiduelle σ_R devient non-négligeable (de l'ordre de 300 MPa). En se basant sur la valeur de la limite élastique σ_Y de cette nuance ODS, de l'ordre de 900 MPa, le rapport σ_R/σ_Y est calculé (σ_R/σ_Y = 0,35). La contrainte résiduelle représente 35% de la valeur de la limite élastique.

6ème cyclage $\Delta\varepsilon = \pm 1\%$ N = 25 cycles

L'adoucissement s'accentue, puis on observe une consolidation du matériau : l'effort maximal en traction augmente. Malgré tout, les valeurs restent proches et l'ensemble est relativement stable. A l'arrêt du cyclage, la contrainte résiduelle σ_R est importante (620 MPa) et représente 70% de la valeur de la limite élastique.

7ème cyclage $\Delta\varepsilon = \pm 0.5\%$ N = 40 cycles

Tout comme pour la nuance précédente, on choisit une sollicitation plus faible pour minimiser l'endommagement de l'éprouvette. La courbe des efforts en fonction de la déformation de l'éprouvette est asymétrique, puis tend à se stabiliser et se recentrer. A l'arrêt du cyclage, la contrainte résiduelle σ_R est non-nulle (de l'ordre de 100 MPa).

8ème cyclage $\Delta\varepsilon = \pm 1.5\%$ N = 50 cycles

La consolidation s'accentue fortement en début de cyclage, puis l'adoucissement réapparaît. La contrainte résiduelle σ_R est très importante à la fin du cyclage (presque 900 MPa), et correspond à la valeur de la limite élastique σ_Y. La pente de la courbe des efforts en fonction de la déformation change : l'éprouvette est endommagée.

9ème cyclage $\Delta\varepsilon = \pm 2\%$ N = 43 cycles

La consolidation continue jusque vers le 20ème cycle. Puis 4 fissures apparaissent et entraînent la chute de l'effort maximal en traction vers le 37ème cycle. L'éprouvette se rompt brutalement au 43ème cycle, avant que l'on puisse arrêter l'essai. Cette nuance ODS ferritique semble être donc moins

CONFIDENTIEL

résistante à la propagation de fissures que la nuance martensitique testée précédemment On note la présence d'une multitude de fissures en plus des 4 fissures principales (Figure 0-26).

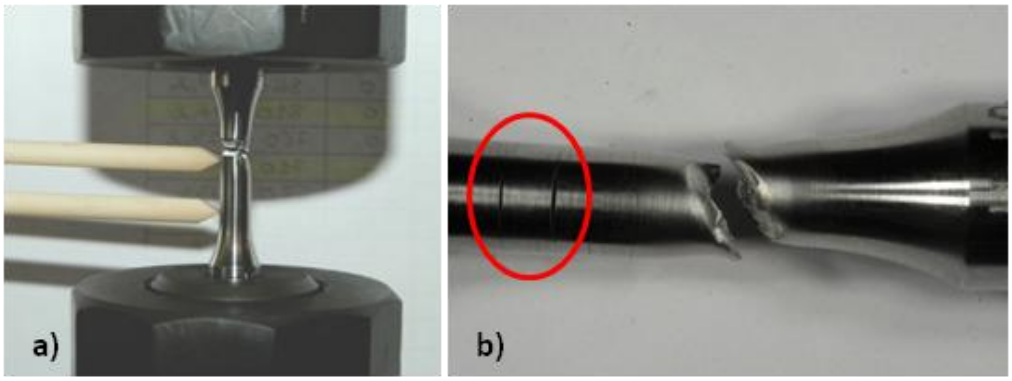


Figure 0-26 : a) Eprouvette rompue pendant le cyclage, et b) présence d'une multitude de fissures.

- Fractographies MEB

L'analyse MEB du faciès de rupture de l'éprouvette ferritique est plus complexe. On note plusieurs amorces de fissure et des changements de plans de propagation. Une amorce de fissure principale, située dans un plan inférieur, est clairement visible (Figure 0-27.a). L'étude du faciès montre une zone ductile qui ne présente pas de stries de propagation (Figure 0-27.b). Cette fissure principale, à l'origine de la rupture, semble avoir changé de plan pendant sa propagation : on voit plusieurs plans parallèles dont le faciès est très différent de celui de la zone principale puisqu'on note la présence de matage (Figure 0-28.a). Les deux amorces de fissures secondaires montrent un faciès ductile : il y a arrachement de matière (Figure 0-28.b).

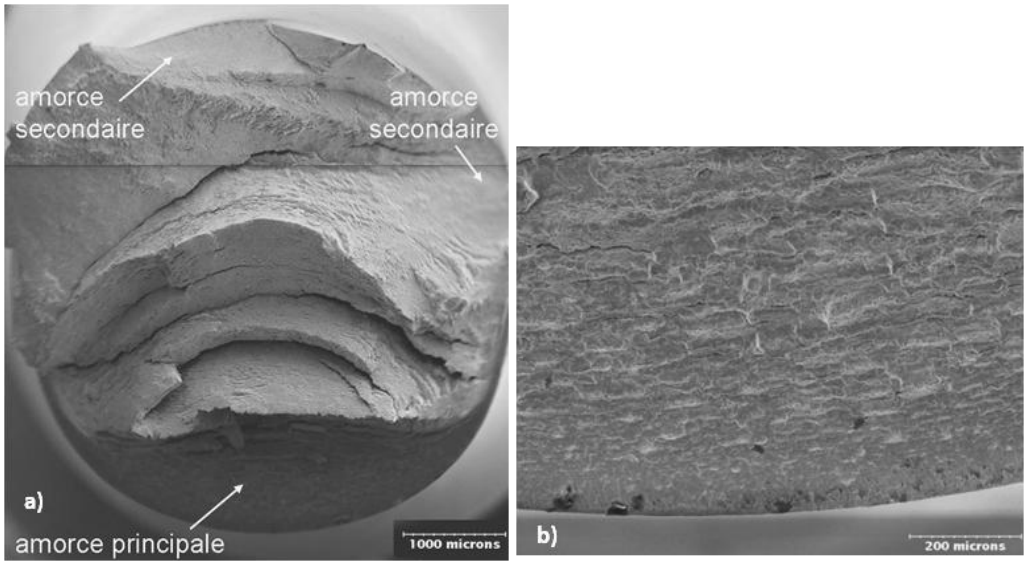


Figure 0-27 : a) Vue globale du faciès de rupture, et b) absence de stries de propagation dans la zone d'amorce principale.

CONFIDENTIEL

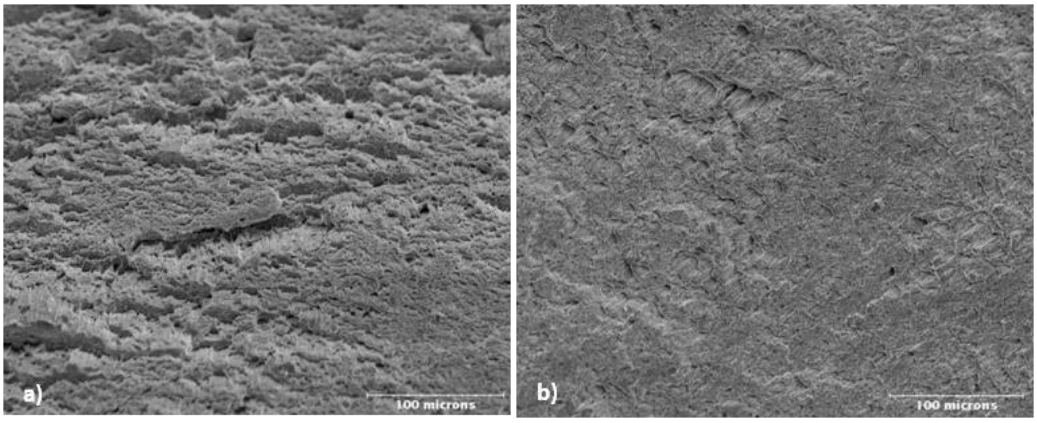


Figure 0-28 : a) Présence de matage sur les plans de propagation parallèles, et b) présence d'arrachement ductile dans les zones d'amorce de fissure secondaire.

Dépouillements des essais de fatigue oligocyclique :

Les premiers dépouillements réalisés sur les deux essais de fatigue complexes à plusieurs niveaux de déformation permettent d'accéder à la répartition des contraintes cinématique, isotrope et visqueuse en fonction de l'amplitude de déformation imposée, selon la méthode proposée par Cottrell et détaillée dans [Fournier 2006][10]. Cette méthode consiste à extraire de la courbe expérimentale la partie élastique en traction et en compression, pour chaque cycle, pour en déduire les contraintes cinématique et visqueuse (Figure 0-29).

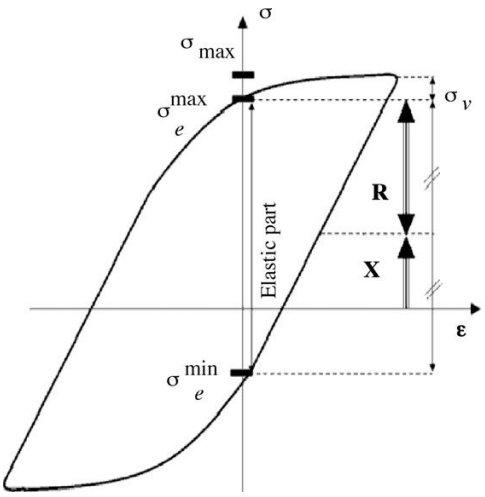


Figure 0-29 : Schéma du principe de la répartition des contraintes sur une boucle de fatigue : contrainte isotrope (R), contrainte cinématique (X) et contrainte visqueuse (σ_v) [Fournier 2006].

Les valeurs reportées sur les Figure 0-30 et Figure 0-31 correspondent aux valeurs moyennes des contraintes sur l'ensemble des cycles réalisés à une amplitude de déformation donnée. Ces valeurs pourront aider à la détermination de lois de comportement nécessaires pour la modélisation numérique.

[10][Fournier 2006] B. Fournier, M. Sauzay, C. Caës, M. Noblecourt, M. Mottot, *Analysis of the hysteresis loops of a martensitic steel, Part I: Study of the influence of strain amplitude and temperature under pure fatigue loadings using an enhanced stress partitioning method*, Materials Science and Engineering A 437 (2006) 183–196.

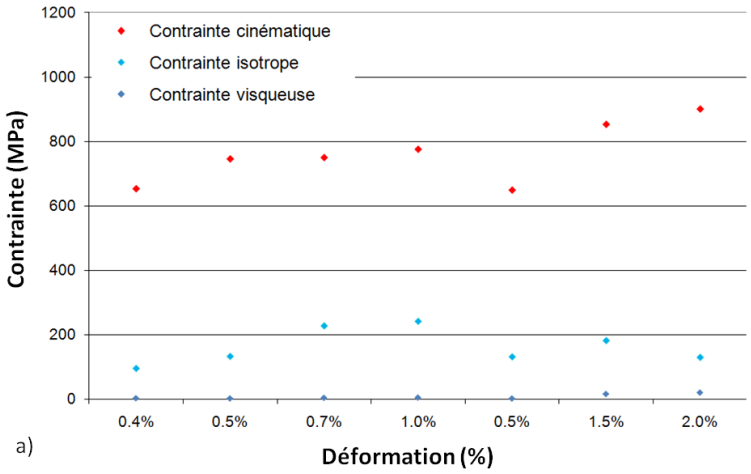


Figure 0-30 : Essais de fatigue oligocyclique réalisés sur la barre ODS martensitique Fe-9Cr-1W (code SRMA J24) : répartition des contraintes cinématique, isotrope et visqueuse.

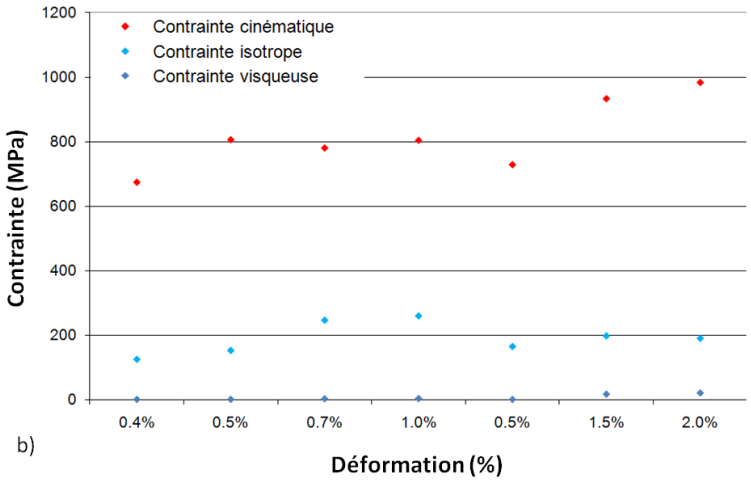
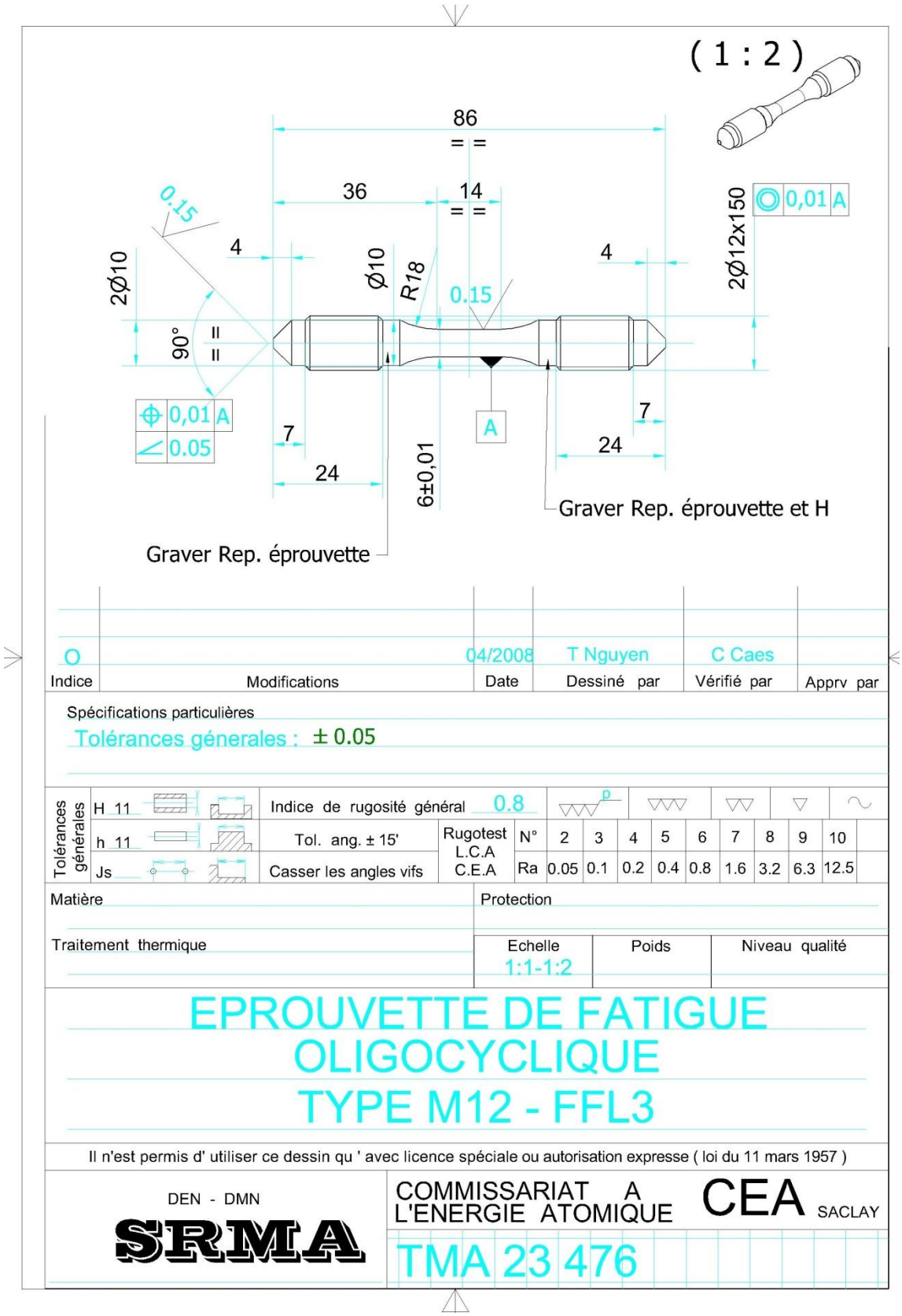


Figure 0-31 : Essais de fatigue oligocyclique réalisés sur la barre ODS ferritique Fe-14Cr-1W (code SRMA J05) : répartition des contraintes cinématique, isotrope et visqueuse.

Les résultats montrent la prédominance de la contrainte cinématique *X* par rapport aux contraintes isotrope *R* et visqueuse σ_v. Pour les deux nuances ODS testées, le ratio *X/R* est compris entre 3 et 7 pour toutes les amplitudes de déformation considérées.

Au niveau microscopique, la contribution cinématique au durcissement est liée à un franchissement par les dislocations d'obstacles directionnels et à longue portée. L'une des sources possibles de ce type de contrainte sont les empilements de dislocations aux joints de grains. L'effet dit de Hall-Petch permet alors de relier directement la contrainte à la taille des grains dans le matériau. Au contraire, la contribution isotrope au durcissement est liée à un franchissement d'obstacles non directionnels et ayant une influence à courte portée. La forêt de dislocations et les précipités répartis dans la matrice peuvent mener à l'existence de telles contraintes. Dans le cas d'un matériau à grains très fins (taille des grains comprise entre 400nm et quelques microns), comme les barres ODS testées dans cette étude, il n'est donc pas forcément surprenant de constater une prédominance de la contrainte cinématique. Quant à la contrainte visqueuse, elle est négligeable pour les deux nuances testées, ce qui est cohérent avec le fait que les essais ont été réalisés à température ambiante.

Annexe 17 : Plan d'éprouvette de fatigue oligocyclique



CONFIDENTIEL

Optimisation de la gamme de fabrication de tubes en acier renforcés par une dispersion nanométrique d'oxydes (ODS) : compréhension des relations microstructure / propriétés mécaniques

RESUME : Les matériaux ODS (Oxide Dispersion Strengthened), mis au point par métallurgie des poudres, sont la solution de référence pour le gainage du combustible nucléaire des nouveaux réacteurs de génération IV à fort taux de combustion. Ils présentent une résistance au gonflement sous irradiation augmentée par rapport aux aciers austénitiques et une grande stabilité dimensionnelle en fluage induite par une dispersion homogène de nano-particules stables à haute température. Après co-broyage de la poudre d'alliage maître avec une poudre d'oxydes d'yttrium, le matériau est consolidé par filage à chaud, puis mis en forme à froid par laminage à pas de pèlerin. Les matériaux ODS sont caractérisés par une faible ductilité et une dureté élevée à température ambiante. Les passes de laminage doivent être entrecoupées par des traitements thermiques intermédiaires afin de restaurer le tube et éviter tout endommagement pendant la gamme de transformation.

Cette étude vise à identifier les points clés pour la maîtrise de la gamme de transformation à froid de deux nuances ODS : une nuance ferritique Fe-14Cr-1W et une nuance martensitique Fe-9Cr-1W. Les relations entre les traitements thermomécaniques et la microstructure sont étudiées à partir de caractérisations multi-échelles. La compréhension des mécanismes d'évolution de la microstructure permet de proposer, pour chaque nuance, une gamme de transformation à froid robuste. Pour la nuance ferritique Fe-14Cr-1W, la déformabilité est assurée par une croissance des grains à haute température suivant un mécanisme de type *Strain Induced Boundary Migration* (SIBM). Des optimisations s'appuyant sur une recristallisation primaire sont envisagées. Pour la nuance martensitique Fe-9Cr-1W, la gamme mise en œuvre permet d'obtenir un matériau dont la déformabilité et les caractéristiques mécaniques à chaud sont équivalentes voire meilleures que celles des nuances de la littérature. Des évolutions des gammes et de la composition chimique sont proposées pour améliorer la résistance à la corrosion et au fluage.

Mots clés : ODS, laminage à pas de pèlerin, transformation de phases, recristallisation.

Optimization of the fabrication route of Oxide Dispersion Strengthened (ODS) cladding tubes : understanding of the relationship between microstructure and mechanical behavior

ABSTRACT : Oxide dispersion strengthened steels, elaborated by powder metallurgy, are considered as reference materials for high burn up cladding tubes for future Sodium Cooled Fast reactors. They present superior radiation resistance compared with austenitic steels and high creep strength due to reinforcement by the homogeneous dispersion of hard nano-sized particles. After mechanical alloying of the matrix powder and the yttrium oxides, ODS steels are consolidated by hot extrusion and manufactured using the cold pilgerin process. ODS steels are usually characterized by a low ductility and a high hardness at room temperature. The cold rolling passes have to be punctuated by intermediate heat treatments in order to soften the raw tube and avoid any damage in the course of manufacturing.

The aim of this study is to identify the key points for the control of the manufacturing of two grades: a Fe-14Cr-1W ferritic grade and a Fe-9Cr-1W martensitic grade. The relationship between thermomechanical treatments and microstructure is studied by multi-scale characterizations. The understanding of the microstructure evolution permits the determination of robust fabrication routes for both grades. The deformability of the ODS Fe-14Cr-1W ferritic grade is ensured by grain growth at high temperature following a Strain Induced Boundary Migration (SIBM) mechanism. Optimizations through primary recrystallization are proposed. The fabrication route of the ODS Fe-9Cr-1W martensitic grade permits to obtain a material characterized by deformability and high temperature mechanical properties similar or even better than those found in the literature. Fabrication routes evolutions and chemical composition optimization are proposed to improve the corrosion and thermal creep resistance.

Keywords : ODS, pilgering process, phase transformation, recrystallization

MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY