



Université de Reims Champagne-Ardenne

Habilitation à Diriger des Recherches

Présentée par

Marie-Hélène Mathon

Diffusion et Diffraction des neutrons appliquées à la Métallurgie

Soutenu le 18 décembre 2007

Jury

Dr. Serge Bouffard	Président
Pr. Yves Delmas	Rapporteur
Dr. Elisabeth Gautier	Rapporteur
Pr. Vincent Ji	Rapporteur
Pr. Alain Lodini	Examineur
Pr. Philippe Mangin	Examineur

Diffusion et Diffraction des neutrons appliquées à la Métallurgie

INTRODUCTION	3
PARTIE 1 : ETUDE DES EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES PAR DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES	7
I Diffusion de Neutrons aux petits angles	7
I.1 Principe	8
I.2 Application dans le cas des matériaux magnétiques	10
I.3 Conditions expérimentales	10
I.4 Complémentarité avec les autres techniques	12
II Ma contribution à l'étude du vieillissement de matériaux d'intérêt nucléaire	13
II.1 Vue d'ensemble des études	13
II.2 Présentation des aciers martensitiques étudiés	14
II.2.1 Description des alliages choisis pour cette étude	15
II.2.2 Vieillissements et irradiations neutroniques	16
II.3 Durcissement secondaire	17
II.4 Vieillissement des aciers martensitiques Fe-7-12Cr	20
II.4.1 Vieillissements thermiques	20
II.4.2 Irradiations neutroniques	22
II.4.3 Corrélation avec l'évolution des propriétés mécaniques.	27
II.4.4 Synthèse des résultats	29
II.5 Etude de la formation de bulles d'hélium dans les aciers conventionnels	29
II.6 Conclusions	31
III Matériaux nanostructurés obtenus par mécanosynthèse	32
III.1 Le système $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ à magnétorésistance géante : analyse d'une solution solide...	32
III.1.1 Techniques expérimentales	33
III.1.2 Résultats	34
III.1.3 Conclusions	38
III.2 Alliages renforcés par dispersion d'oxydes ODS (Oxide Dispersion Strengthened Alloys)	39
III.2.1 Caractérisations par DNPA de nuances expérimentales et industrielles consolidés	40
III.2.2 Etude des conditions d'élaboration	41
III.2.3 Stabilité sous irradiation d'un acier ODS	42
IV Etude microstructurales par DNPA : Conclusions et perspectives	43
V Références	46

PARTIE 2 : ANALYSE DES TEXTURES CRISTALLOGRAPHIQUES PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS	49
I Analyse des textures et de l'énergie stockée	51
I.1 Caractérisation des textures cristallographiques	51
1.1.1 <i>Diffraction des neutrons</i>	51
1.1.2 <i>Un aperçu des autres appareils ...</i>	52
1.1.3 <i>Le rayonnement synchrotron et la détermination des textures</i>	54
I.2 Détermination de l'énergie stockée	55
1.2.1 <i>Introduction</i>	55
1.2.2 <i>Principe de la méthode d'évaluation</i>	55
1.2.3 <i>Estimation de l'énergie stockée</i>	58
1.2.4 <i>Procédure expérimentale</i>	58
I.3 Mesures in situ	59
1.3.1 <i>Adaptation d'un four haute température</i>	59
1.3.2 <i>Machine de traction</i>	60
II Mécanismes de recristallisation dans des alliages c.f.c.	61
II.1 Un aperçu des connaissances ...	61
II.1.1 <i>Déformation à froid des matériaux c.f.c.</i>	61
II.1.2 <i>Recristallisation des matériaux c.f.c.</i>	62
II.2 Recristallisation du FeNi 50% : un alliage à forte valeur de γ_{SFE}	64
II.1.1 <i>Cinétique de recristallisation</i>	64
II.1.2 <i>Energie stockée</i>	66
II.2 Recristallisation du cuivre et effet des éléments d'addition	67
II.2.1 <i>Le cuivre.</i>	67
II.2.2 <i>Effet des impuretés</i>	69
II.3 Recristallisation d'alliages de cuivre : les laitons et les bronzes	74
II.3.1 <i>Etude des alliages de bronze</i>	75
II.3.2 <i>Etude des alliages de laiton</i>	76
II.4 Conclusions	77
III Apport de la diffraction des neutrons dans l'analyse des textures cristallographiques: Conclusions et Perspectives	78
III.1 Conclusions	78
III.2 Perspectives	79
III.2.1 <i>Les évolutions de textures lors de transformations de phase</i>	79
III.2.2 <i>Un alliage à mémoire de forme : CuAlBe</i>	80
III.2.3 <i>Etude des hétérogénéités de déformation</i>	80
IV Références	82
CONCLUSION	85
Annexe : Curriculum Vitae et liste des publications	

Introduction

Depuis mon recrutement au Laboratoire Léon Brillouin en 1995, faisant suite à un doctorat dans la spécialité "Métallurgie Spéciale et Matériaux" effectuée au Laboratoire des Solides Irradiés (CEA-CNRS-Ecole Polytechnique) concernant l'étude de la précipitation du cuivre dans les alliages ferritiques sous irradiation, j'exerce au laboratoire une double activité.

- Mes compétences, acquises lors de mon travail de thèse, m'ont permis de développer au LLB une activité importante dans le domaine des évolutions microstructurales de type précipitation ou ségrégation, dans les matériaux métalliques étudiées par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA). J'ai orienté en grande partie, ma recherche vers les matériaux d'intérêt nucléaire en particulier en abordant les problématiques liées au phénomène de vieillissement. La majorité de ces travaux ont été réalisés en collaboration avec C.H. de Novion au LLB et avec des chercheurs du Service de Recherches Métallurgiques Appliquées (SRMA) de la Direction des Etudes Nucléaires (DEN) du CEA.

- En parallèle, la responsabilité du diffractomètre dédié à la caractérisation des textures cristallographiques, alors géré par une équipe scientifique du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide (LPCES) à Orsay, m'a été confiée avec comme objectif de valoriser cette technique et de mettre en œuvre des thématiques de recherche dans ce domaine. R. Penelle et T. Baudin du LPCES, m'ont alors apporté leur soutien et leurs compétences.

Dès lors, j'ai exercé une activité scientifique incluant l'accueil, la formation de chercheurs extérieurs et l'encadrement d'étudiants, dans ces domaines de recherche. Dans ce manuscrit en vue de l'obtention du diplôme d'"habilitation à diriger les recherches", la présentation de mes principaux travaux de recherche, sera organisée en deux parties distinctes et indépendantes.

La première partie est dédiée à l'étude des évolutions microstructurales par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, technique qui constitue un des outils les plus puissants pour obtenir des informations structurales à l'échelle nanométrique.

Je présenterai, tout d'abord, la technique puis une partie de mon activité liée à l'utilisation de la DNPA pour comprendre les évolutions de phase, notamment associées au vieillissement, dans des matériaux d'intérêt nucléaire. En effet, les matériaux constitutifs des réacteurs nucléaires, exposés au flux neutronique et/ou à des températures élevées pendant de très longues durées, peuvent présenter, dans le temps, une dégradation de leurs propriétés mécaniques liée à une évolution microstructurale (gonflement, fragilisation par précipitation d'une nouvelle phase, apparition d'amas de défauts ponctuels engendrés par l'irradiation,...). Il est alors nécessaire de comprendre ces évolutions microstructurales pour pouvoir prédire le comportement de ces matériaux en service.

Ces travaux réalisés en collaboration avec le SRMA ont porté principalement sur les aciers martensitiques de type Fe9-12%Cr(Mo,W) envisagés pour les réacteurs du futur. Ces matériaux ont fait l'objet d'une étude très complète concernant aussi bien les phénomènes observés dans des microstructures instables (comme des matériaux bruts de trempe) que ceux se produisant dans des matériaux stabilisés par un revenu. Dans les deux cas, l'objectif des études est de comprendre l'évolution microstructurale à long terme sous vieillissement thermique ou sous irradiation neutronique. L'étude de plusieurs nuances d'aciers a permis de préciser certains phénomènes durcissants comme la formation de la phase α' (riche en Cr) par démixtion de la phase ferritique ou l'apparition d'amas de défauts ponctuels induits par l'irradiation. Ces évolutions ont été corrélées avec les propriétés mécaniques.

Par ailleurs, sélectionnés comme matériaux de structure pour les sources de spallation des réacteurs hybrides et pour les réacteurs de fusion, les aciers à 9%Cr, sont susceptibles d'être fragilisés par la

production d'importantes quantités d'hélium créées par réactions de transmutation. L'effet potentiellement fragilisant de l'hélium qui, contrairement à l'hydrogène, est retenu intégralement au sein du matériau, est un sujet de préoccupation majeur. Les effets de l'hélium et de la formation de bulles sur les propriétés mécaniques des aciers martensitiques ont alors été étudiés grâce à l'implantation en hélium d'échantillons à l'aide d'un cyclotron. La microstructure d'implantation a été caractérisée par DNPA. La densité, la distribution de taille des bulles ainsi que la pression d'hélium dans les bulles ont été évaluées pour différentes conditions d'implantation (travail en collaboration avec J. Henry, SRMA).

Enfin, le renforcement de ces mêmes matériaux par une dispersion fine d'oxydes Y_2O_3 ouvre de nombreuses perspectives d'applications de ces aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthening). Les alliages ODS base Fe sont envisagés dans l'industrie nucléaire, pour toute structure soumise à un dommage neutronique élevé à haute température (400-700°C). Ils présentent une excellente résistance au gonflement sous irradiation conférée par la structure cubique centrée de la matrice ainsi qu'une bonne résistance mécanique à haute température due au renforcement par dispersion de particules d'oxydes de dimension nanométrique. Ces systèmes sont élaborés par mécanosynthèse (mechanical alloying). Ce procédé facilite la mise en solution partielle ou total des éléments d'addition ce qui permet ensuite de contrôler la phase de précipitation des particules durcissantes. La distribution de taille des oxydes, déterminante pour les propriétés mécaniques, dépend des conditions de broyage et des traitements de consolidation ultérieurs. Cette phase de mise au point du processus d'élaboration fait l'objet de nombreuses études.

Dans ces différents sujets de recherche, ma contribution a consisté à identifier les mécanismes de vieillissement et à préciser les cinétiques de précipitation.

Dans ce manuscrit, je présente également une étude plus fondamentale sur les matériaux nanostructurés et le broyage à haute énergie. L'objectif était de comprendre l'influence des conditions de broyage (température et intensité) sur la nanostructure obtenue dans le composé ternaire $Cu_{80}(Co_{70}Fe_{30})_{20}$. Ce travail, réalisé en collaboration avec L. Chaffron (Service de Recherches Métallurgiques Physiques, CEA/Saclay), a constitué la thèse de S. Galdéano que j'ai codirigé. L'élaboration de ce composé nécessite dans un premier temps d'obtenir par broyage des solutions solides binaires (Cu-Fe et Cu-Co) nanocristallines avec des éléments parfaitement non miscibles. Puis la formation des nanoparticules magnétiques (FeCo) est initiée par un co-broyage "réactif" de ces deux systèmes, suivi d'un traitement thermique pour faire évoluer la précipitation. L'analyse des états broyés et la détermination de la répartition des atomes magnétiques dans la matrice de cuivre a été un véritable défi qui a nécessité l'utilisation de différentes techniques complémentaires (DNPA, diffraction, mesures magnétiques, EXAFS). Parmi les conclusions de cette étude, citons la mise en évidence de l'existence d'amas superparamagnétiques, même dans les systèmes binaires considérés jusqu'ici comme solutions solides ! Cette étude passionnante, *a priori* indépendante des thématiques liées aux matériaux nucléaires, m'a permis d'acquérir des compétences dans le domaine de la mécanosynthèse et des matériaux broyés qui sont contraints et métastables. Pour ces raisons, elle est présentée plus en détail en fin de première partie.

La seconde partie de ce manuscrit concerne un domaine de recherche, auparavant totalement absent au LLB, orienté sur l'analyse des textures cristallographiques. Ainsi, j'ai développé au laboratoire une activité scientifique dans ce domaine en assurant l'évolution expérimentale et méthodologique des expériences.

J'aborderai l'aspect technique en précisant les spécificités de la diffraction neutronique et les développements des mesures expérimentales. En particulier, j'ai ainsi mis au point un protocole expérimental pour évaluer l'énergie stockée dans les grains, par orientation préférentielle à partir de l'analyse des élargissements de pics de diffraction (collaboration avec T. Baudin, LPCES à Orsay). Lors d'une déformation, l'énergie stockée sous forme de dislocations dans le réseau cristallin, constitue en partie la force motrice du mécanisme de recristallisation. Sa détermination expérimentale est alors primordiale pour la compréhension et la simulation des évolutions de texture lors de la recristallisation primaire. Les grains d'orientations cristallographiques différentes sont susceptibles de stocker des quantités différentes d'énergie. Pour comprendre le développement de certaines orientations

préférentielles durant la recristallisation, il est indispensable de connaître la répartition de l'énergie de déformation stockée en fonction de l'orientation cristallographique des grains. Ce type de mesures a été validé sur l'alliage FeNi50% dans le cadre du travail postdoctoral de V. Branger (1998-2000). Puis ces mesures ont été complétées et appliquées au cas d'un acier biphasé austéno-ferritique pour estimer l'énergie stockée indépendamment dans chacune des phases (collaboration avec A.L. Etter, LPCES Orsay).

Cette démarche a été très fructueuse et les mesures d'énergie stockée, à présent, font partie intégrante des possibilités proposées sur l'appareil.

J'ai initialement démarré une activité de recherche en collaboration avec T. Baudin et R. Penelle du LPCES ainsi qu'avec J.L. Béchade du SRMA. Je me suis investie dans différents thèmes, qui m'ont permis d'évaluer l'apport de la diffraction neutronique et de valoriser les capacités du diffractomètre. Nous pouvons citer comme études les évolutions de texture lors de la déformation et de la recristallisation dans différents alliages, les analyses de texture et contraintes résiduelles dans des matériaux géologiques, les textures dans des polymères semi cristallisés, les évolutions de texture lors de transformations de phases, ... Je me suis ainsi intéressée à de nombreux matériaux et procédés mais la majeure partie de ma recherche a été dédiée à l'étude du phénomène de recristallisation primaire qui a nécessité l'estimation de l'énergie stockée durant la déformation ainsi que la réalisation de mesures *in situ* en température. C'est cette thématique de recherche que j'ai choisie de développer dans ce mémoire.

Les mécanismes de recristallisation dépendent, entre autres, de la structure cristallographique des matériaux. Je me suis focalisée sur les alliages de structure cubique à faces centrées (c.f.c.). Plusieurs matériaux ont été ainsi étudiés.

L'alliage Fe-50%Ni, utilisé dans l'industrie pour ces propriétés magnétiques (transformateurs), a constitué une thématique importante menée en collaboration avec V. Branger (LLB), T. Baudin et A.L. Etter (LPCES). Lors de la recristallisation, de cet alliage, un comportement particulier est observé selon le taux de laminage à froid imposé initialement. En effet, si le taux de réduction est inférieur à 60% environ, la texture de recristallisation est similaire à celle de la déformation. Par contre pour des taux de réduction supérieurs, une forte composante "Cube" $\{100\}\langle 001\rangle$ se développe avec une fraction volumique qui atteint 80% pour un taux de réduction de 95%. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, nous avons étudié précisément la distribution de l'énergie stockée dans les principales orientations préférentielles ainsi que la cinétique de recristallisation lors de recuit.

Puis nous avons étudié cette problématique dans du cuivre pur et dans des alliages cuivreux qui présentent des comportements différents.

Concernant le cuivre, une partie importante de mon activité a été consacrée, à la réalisation et à la coordination, dans le cadre du réseau "Matériaux - Procédés" de la Direction de la Technologie, du projet de recherche concernant l'Optimisation des Procédés d'Elaboration de Fils de Cuivre "OPEFiC". Ce projet incluait 3 laboratoires de recherche (LLB, LPCES à Orsay, LPMTM à Villeteuse), 2 industriels producteurs de fil de cuivre (la Société de Coulée Continue du Cuivre et la Société Lensoise du Cuivre). La problématique industrielle à l'origine de ce projet était de comprendre l'effet de la présence d'éléments résiduels sous forme d'impuretés (S, Pb, ...) dans le cuivre sur les propriétés mécaniques finales des fils après traitements thermomécaniques. L'objectif de cette collaboration a été de préciser l'influence de la composition chimique sur les mécanismes de déformation (évolution des sous-structures) et de recristallisation. Ce projet a fait l'objet de la thèse menée au LLB, de Saâd Jakani que j'ai co-dirigé avec T. Baudin.

Chacune des deux parties sera finalisée par une synthèse des principaux travaux et par la présentation des nouvelles thématiques que je souhaite aborder dans chacun des domaines scientifiques.

Partie 1 : Etude des évolutions microstructurales par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles

Cette première partie concerne les études des évolutions microstructurales dans les matériaux métalliques abordées *via* la technique de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles. Cette technique permet d'appréhender les phénomènes de précipitation en offrant une description des particules dès les premiers stades de leur formation. Du fait de la complexité des systèmes industriels et de l'interprétation des données, cette technique a été ignorée longtemps ou du moins, utilisée que de façon marginale en métallurgie. A travers mes travaux de recherche, je pense avoir contribué à promouvoir cette technique en démontrant sa capacité de caractérisation dans des matériaux présentant des microstructures complexes.

Je commencerai par présenter le principe de la DNPA ainsi que le formalisme utilisé dans la majorité des cas pour analyser les données expérimentales. Puis je présenterai une synthèse des résultats obtenus dans deux thématiques qui représentent l'essentiel de ma recherche dans ce domaine. L'étude du vieillissement dans des aciers martensitiques développés pour l'industrie nucléaire est une illustration de l'apport de la DNPA dans une problématique industrielle. Ce sujet sera détaillé car il concerne le développement des matériaux pour les réacteurs du futur. Divers aspects qui sont toujours d'actualité, seront abordés.

La seconde thématique relève d'avantage du domaine de la recherche fondamentale; elle porte sur des systèmes métalliques nanostructurés obtenus par mécanosynthèse. Ce sujet a nécessité la mise en œuvre de nombreuses techniques de caractérisation qui ont été exploitées jusqu'aux limites afin d'apporter une description fine de l'hétérogénéité des solutions solides produites par un broyage très énergétique.

Je terminerai ce chapitre par une synthèse et une présentation des thématiques que je souhaite poursuivre ou développer dans ce domaine.

I Diffusion de Neutrons aux petits angles

La DNPA a trouvé de très nombreuses applications en science des matériaux de la mise en évidence d'évolutions structurales dans des alliages industriels aux études fondamentales de séparation de phases. Permettant la caractérisation d'hétérogénéités de taille comprise entre quelques distances interatomiques et près de 1 μm , cette technique représente un outil approprié pour l'étude, dans des matériaux inorganiques ou organiques, de fines particules telles que les précipités, les agglomérats d'atomes de soluté ou de défauts ponctuels, les fluctuations de densité ou de composition chimique, de la microporosité ou encore des défauts linéaires (dislocations).

Le principe de cette méthode est plutôt simple : la mesure consiste à envoyer un faisceau de neutrons monochromatique sur l'échantillon et à recueillir l'intensité transmise et diffusée autour du faisceau direct. Le formalisme et la démarche adoptée pour l'analyse des intensités sont détaillés ci-dessous.

I.1 Principe

Nous rappellerons ici, uniquement le formalisme utilisé pour analyser les mesures présentées dans ce mémoire (Mathon, 1998).

Dans le cas le plus usuel en métallurgie d'un système composé de n particules à symétrie sphérique homogènes, de composition chimique constante présentant des interfaces abruptes avec la matrice, l'intensité diffusée, par unité de volume, peut s'écrire :

$$\frac{1}{V} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \approx \Delta\rho^2 N_p V_p^2 F(q) S(q) \quad (1)$$

où N_p est la densité d'objets diffusants et V_p le volume d'une particule. $\Delta\rho$ est le contraste de densité de longueur de diffusion défini par :

$$\Delta\rho = \frac{b^p}{v_{at}^p} - \frac{b^m}{v_{at}^m} \quad (2)$$

où $b^{p,m}$ est la longueur de diffusion moyenne et $v_{at}^{p,m}$ est le volume atomique moyen dans les précipités (p) ou dans la matrice (m). $F(q)$ est le facteur de forme des particules. $S(q)$ est le facteur de structure résultant des interactions entre particules.

Dans le cas des systèmes dilués (fraction volumique des particules $f_p \leq 1\%$ typiquement), $S(q)$ est proche de 1. L'intensité diffusée est alors une fonction continûment décroissante de q .

La taille et la fraction volumique des particules peuvent être déduites facilement de l'étude du signal diffusé, moyennant certaines hypothèses microstructurales :

1) la forme des particules :

La forme analytique du facteur de forme dépend de la forme supposée des particules. Les particules de très petites tailles (1à 10 nm) sont souvent sphériques (exception : certaines zones de Guinier-Preston, boucles de dislocations). Pour des tailles plus importantes (\sim qq 10 nm), elles peuvent être ellipsoïdales voire parallélépipédiques (plaquettes ou bâtonnets). Les facteurs de forme correspondants sont :

pour une sphère de rayon r :

$$F_{sph}(q, r) = \left[3 \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3} \right]^2 \quad (3)$$

pour une ellipsoïde de révolution de demi-axes r, r, ar :

$$F(q, r, a) = \int_0^{\pi/2} F_{sph}(q, \tau(r, a, \alpha)) \sin \alpha d\alpha \quad \text{avec } \tau(r, a, \alpha) = r \left(\sin^2 \alpha + a^2 \cos^2 \alpha \right)^{1/2}$$

pour un parallélépipède de côtés a, b, c :

$$F(q, a, b, c) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin(qa \sin \alpha \cos \beta)}{qa \sin \alpha \cos \beta} \frac{\sin(qb \sin \alpha \sin \beta)}{qb \sin \alpha \sin \beta} \frac{\sin(qc \cos \alpha)}{qc \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha d\beta$$

2) la distribution de taille :

Il est nécessaire de prendre en compte la polydispersité en taille des objets diffusants. Nous avons choisi d'imposer une forme de distribution $h(R)$ empirique (gaussienne, log-normale,...) ou issue par exemple des théories classiques de la précipitation (Lifshitz-Slyosov, 1961 et Wagner, 1961). Dans ce cas, l'équation (1) devient :

$$\frac{1}{V} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \approx \Delta\rho^2 f_p \int_0^\infty h(R) V_p^2 F(q) dR \Big/ \int_0^\infty h(R) V_p^2 dR \quad (4)$$

Il est délicat de séparer l'effet de la forme des particules de celui de la distribution de taille, car le choix de la forme des amas a une grande incidence sur la distribution déduite des ajustements. Dans les traitements de données, nous nous appuyons souvent sur des observations faites en Microscopie Electronique en Transmission pour justifier la forme retenue des objets.

3) la nature chimique des particules :

Pour déterminer le nombre de particules N_p , le contraste doit être connu, c'est à dire d'une part la composition chimique des amas donnant la longueur de diffusion moyenne et d'autre part le volume atomique moyen v_{at}^p (ou la densité) dans les amas. Dans l'état cristallin, v_{at}^p est supposé approximativement égal au volume atomique moyen de la structure cristallographique à l'équilibre des amas, mais en fait les inclusions dans la matrice sont soumises à des contraintes internes (de tension ou de compression), ayant pour effet de modifier ce volume atomique (donc le paramètre de maille apparent).

Si le contraste ne peut pas être calculé, il faut alors le déterminer expérimentalement à partir de mesures sur des échantillons de compositions isotopiques, ou bien dans le cas de matériaux ferromagnétiques en séparant les contrastes nucléaire et magnétique (voir exemple §1.2). L'intensité diffusée par le système varie alors comme $\Delta\rho^2$ tout en correspondant à une même microstructure (c'est à dire à un même facteur de forme).

Dans le cas de systèmes concentrés, l'interprétation des données nécessite de savoir si les particules sont encore distinctes les unes des autres ou si elles forment un milieu bicontinu. Nous ne détaillerons que le premier cas.

Dans l'équation (1), le facteur de structure ou facteur d'interférence n'est plus égal à 1 mais est donné par (Zernike et Prins, 1927) :

$$S(q) = 1 + N \int_V (g(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (5)$$

L'intégrale est prise sur le volume V de l'échantillon. $G(R)$ est la fonction de distribution radiale. Cette quantité donne la probabilité de trouver une autre particule à une distance r de la particule de référence, r étant la distance entre les centres des particules diffusantes. $S(q)$ trouve peu d'expressions analytiques. Nous avons opté pour le formalisme proposé par Wertheim (1963) et Thiele (1963) qui ont trouvé une solution analytique, pour un gaz de sphères dures, à l'expression de la fonction totale de corrélation $u(R)$ (égale à $g(R)-1$) proposée par Percus-Yevick. Pour $r > 2R$, $u(R)=0$ et pour $r < 2R$, $u(R)$ a une forme polynomiale :

$$u(r) = -(\alpha + \beta s + \gamma s^3)$$

Avec $s=r/2R$, $\alpha = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4$, $\beta = -6\eta(1 + \eta/2)^2 / (1 - \eta)^4$ et $\gamma = \eta\alpha/2$. η est la fraction volumique de sphères dures égale à : $N4\pi R^3/3$.

$$S(q) = \frac{1}{1 - NC(q, R, \eta)} \quad (6)$$

$$\text{Avec } C(q, R, \eta) = -4\pi(2R)^3 \int_0^1 (\alpha + \beta s + \gamma s^3) \frac{\sin(sq2R)}{sq2R} s^2 ds$$

Ce type de modèle est couramment utilisé en métallurgie pour l'étude des séparations de phases. En fait, pour rendre compte des courbes expérimentales, le rayon des sphères dures R_{SD} est pris comme

paramètre ajustable indépendamment du rayon des particules R_p . Dans la plupart des cas, R_{SD} est supérieur à R_p ($R_{SD}/R_p \approx 1,5$ à 2). Dans des phénomènes de précipitation dans les alliages métalliques, ceci peut s'expliquer par un appauvrissement local de la matrice en soluté autour des particules, réduisant la probabilité de trouver dans cette zone une deuxième particule. Les configurations où les particules sont en contact sont donc exclues.

I.2 Application dans le cas des matériaux magnétiques

Dans le cas des matériaux ferromagnétiques, l'intensité diffusée est la somme des deux contributions, nucléaire et magnétique. Cette dernière est anisotrope car elle dépend de l'angle entre les directions du vecteur de diffusion considéré et des moments magnétiques des atomes. L'intensité totale en termes de section efficace de diffusion peut être écrite comme :

$$s(q) \approx f_p \left[\Delta\rho_{nucl}^2 + \Delta\rho_{mag}^2 \sin^2 \alpha \right] F^2(q, R) S(q, R)$$

f_p est la fraction volumique précipitée. α est l'angle entre les moments magnétiques et le vecteur de diffusion q .

Sous l'effet d'un champ magnétique saturant, les moments magnétiques sont alignés dans la direction du champ (perpendiculaire au faisceau de neutrons incident). L'intensité magnétique diffusée est alors nulle dans la direction du champ et maximale dans la direction perpendiculaire. En considérant séparément les intensités diffusées dans les deux directions (\perp et \parallel à \mathbf{H}), des précisions sur la nature chimique des particules peuvent être obtenues.

Pour des particules homogènes, le rapport des intensités diffusées dans les deux directions appelé "rapport A" ne dépend que des contrastes et est égal à :

$$A = \frac{\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\perp \bar{H}}}{\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\parallel \bar{H}}} = \frac{\Delta\rho_{nucl}^2 + \Delta\rho_{mag}^2}{\Delta\rho_{nucl}^2} = 1 + \frac{\Delta\rho_{mag}^2}{\Delta\rho_{nucl}^2}$$

Ce rapport A varie fortement avec le type de particules considéré : par exemple dans le cas d'une matrice de fer α ferromagnétique, il est égal à 2 pour des amas riches en Cr (95%Cr-5%Fe), à 3,5 pour des carbures $(Cr_{0.65}Fe_{0.35})_{23}C_6$, ou encore 1.4 pour des amas de lacunes.

Inversement, pour une matrice non magnétique de cuivre, des amas ferromagnétiques de Fe ou de Co donneront un rapport A respectivement de 12.7 ou de 2.1.

Enfin, dans le cas de particules non magnétiques dans une matrice ferromagnétique ou inversement de particules ferromagnétiques dans une matrice non magnétique, la différence des deux intensités diffusées permet d'extraire uniquement la composante magnétique. L'analyse de cette dernière permet d'extraire une fraction volumique des objets diffusants en réduisant le nombre d'hypothèses sur la nature chimique des particules.

I.3 Conditions expérimentales

Les expériences de DNPA présentées dans ce mémoire ont été obtenues sur les spectromètres PAXY et PAXE du LLB qui ont des détecteurs bidimensionnels respectivement de 128x128 et 64x64 cellules. Les mesures sont réalisées à température ambiante et les échantillons présentant une phase ferromagnétique sont soumis à un champ magnétique saturant d'environ 2 Teslas perpendiculaire au faisceau incident (voir Figure 1).

Le domaine angulaire de q exploré est déterminé par la longueur d'onde et la distance détecteur-échantillon. Dans la majorité des cas étudiés en métallurgie, les objets sont de taille comprise entre 1 et 15 nm. Toutes les configurations ne sont pas autorisées car pour les trop petites (≤ 6 Å) et trop grandes (≥ 9 Å) longueurs d'onde, nous sommes confrontés à des phénomènes respectivement de diffraction de Bragg multiple et de diffusion multiple. La plupart des mesures sont réalisées avec une

longueur d'onde de 6 \AA et une distance de 2m . Une configuration de $D=5\text{m}$ et $\lambda = 9\text{\AA}$ a également été utilisée pour caractériser les particules de plus grande taille.

Concernant, le traitement des données, dans le cas d'une anisotropie due au magnétisme, des regroupements sur des secteurs angulaires d'environ 20° sont considérés dans les deux directions parallèle et perpendiculaire au champ comme illustré sur la Figure 2. En l'absence d'anisotropie, le regroupement des cellules est effectué sur l'ensemble du détecteur. Les données sont ensuite corrigées et normalisées en utilisant la méthode explicitée par Cotton (1991). Les intensités diffusées extraites sont en valeurs absolues exprimées en cm^{-1} .

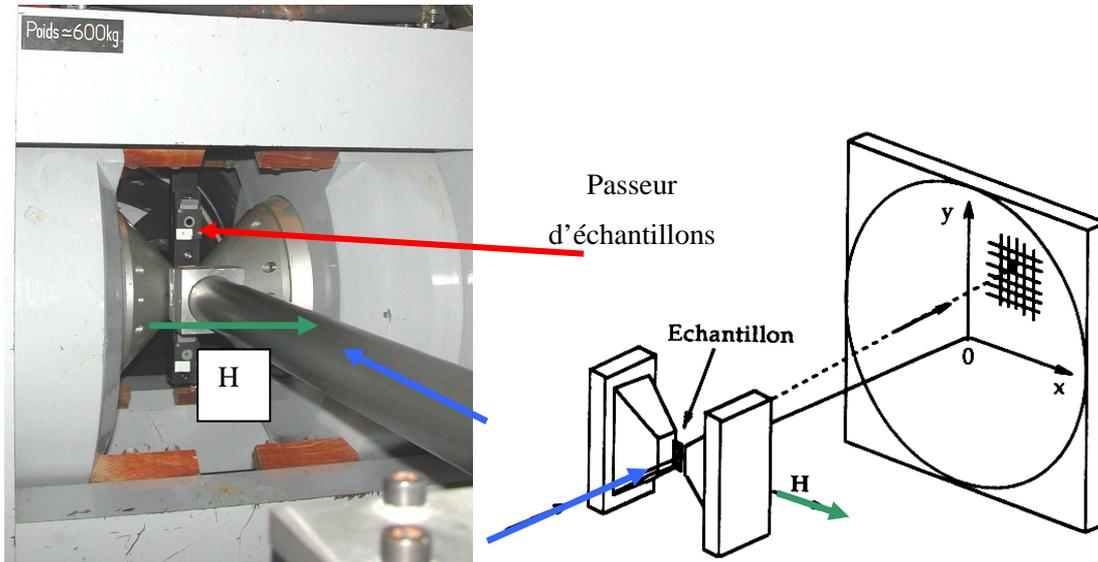


Figure 1: Photographie et schéma du montage de DNPA sous champ magnétique.

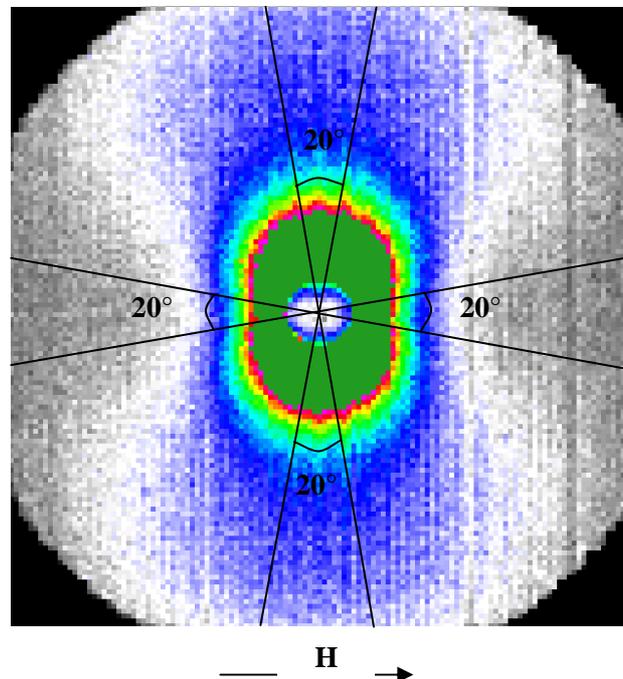


Figure 2 : Exemple de spectre brut d'iso-intensité du signal de DNPA (multidétecteur de PAXY) obtenu sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ puis recuit 4 h à 500°C . Les secteurs angulaires correspondent à des zones de 20° autour des directions parallèle et perpendiculaire au champ magnétique H.

Les profils sont ensuite exploités après soustraction soit de l'intensité diffusée par un échantillon de référence s'il existe (présentant une composition chimique et une microstructure à l'exception des objets à caractériser identiques à celles de l'échantillon étudié), ou soit d'un bruit de fond déterminé en supposant un comportement asymptotique de Porod à grands angles. Les paramètres microstructuraux sont extraits de l'ajustement de ces profils en utilisant les formalismes explicités au paragraphe précédent.

L'analyse des spectres permet de déterminer la distribution de taille des particules nanométriques, leur nombre ainsi que d'obtenir des informations sur leur composition chimique.

I.4 Complémentarité avec les autres techniques

La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles s'est révélée être une technique très fructueuse pour la caractérisation d'inhomogénéités à l'échelle nanométrique dans divers matériaux, qu'ils soient simples (alliages binaires, ...) ou complexes (alliages industriels).

Les avantages de la DNPA comparée aux techniques concurrentes (microscopie électronique, sonde atomique, diffusion de rayons X aux petits angles) sont liés aux caractéristiques des neutrons et de leur interaction avec la matière :

- elle permet une analyse non destructive et fournit des données quantitatives moyennées sur de larges volumes de matière de l'ordre de quelques mm³; cette propriété est fort intéressante pour les matériaux industriels très hétérogènes, contenant plusieurs phases,
- elle offre bien souvent un meilleur contraste que les RX, en particulier pour l'étude des atomes légers (C , N, O) présents dans la plupart des matériaux métalliques, ainsi que pour les matériaux composés d'atomes voisins dans le tableau périodique; l'étude de la précipitation du Cu, du Cr ou de différents carbures ou nitrures tire profit de cette spécificité,
- elle permet une analyse séparée des inhomogénéités magnétiques et chimiques dans les matériaux ferromagnétiques (alliages à base de fer ou de nickel),
- elle offre la possibilité d'utiliser les techniques de substitution isotopique,
- c'est une technique plus " simple " et " rapide " que les techniques d'observation directe.

Son principal inconvénient réside dans la difficulté d'interprétation des sections efficaces de diffusion. En effet, les analyses nécessitent un certain nombre d'hypothèses sur la morphologie des hétérogénéités. A savoir pour des particules isolées, la distribution de taille et leur forme sont des paramètres étroitement liés. Par ailleurs, le calcul du contraste nécessite évidemment la connaissance de la nature chimique. Le problème peut devenir très complexe si plusieurs populations d'amas coexistent ou si la composition chimique évolue avec la taille.

Par conséquent, la DNPA gagne à être couplée avec une méthode directe d'observation qui permet d'obtenir des renseignements très précis sur l'objet individuel alors que la DNPA offre une vision plus statistique de l'ensemble des objets. Cette double approche dans le réseau réel et dans le réseau réciproque constitue un moyen très puissant d'analyse des phénomènes d'évolutions microstructurales. Dans les travaux présentés dans ce mémoire, les informations microstructurales indispensables à l'analyse des données de DNPA ont été déterminées avec les techniques complémentaires adéquates comme la microscopie électronique, la sonde atomique, la diffraction, l'EXAFS.

II Ma contribution à l'étude du vieillissement de matériaux d'intérêt nucléaire

L'industrie électronucléaire requiert le développement de matériaux à très hautes caractéristiques. La qualité des matériaux utilisés dans la constitution des réacteurs est un élément de fiabilité essentiel des centrales nucléaires. Tous les principaux éléments d'un réacteur, le gainage, la cuve, les internes, le générateur de vapeur, les tuyauteries ont nécessité la mise au point de matériaux métalliques capables de supporter les conditions de service des réacteurs ainsi que des conditions accidentelles. Par exemple, rappelons que dans les Réacteurs à Eau sous Pression (REP) actuellement en fonctionnement, les structures internes sont soumises à des sollicitations mécaniques importantes (pression de 150 bars), thermiques (325°C), d'irradiation neutronique et enfin chimiques (milieux corrosifs). La durée de vie des réacteurs dépend de la tenue des matériaux en service. Il est donc impératif de comprendre pour anticiper le vieillissement des matériaux.

II.1 Vue d'ensemble des études

Par "vieillissement" d'un matériau, on entend toute modification de structure à long terme (formation de précipités, de ségrégations, d'amas de défauts ponctuels, mise en ordre à longue distance, amorphisation, apparition de contraintes internes,...) susceptible de dégrader ses propriétés mécaniques ou physiques, ou ses caractéristiques dimensionnelles. Dans le cas des réacteurs nucléaires, le vieillissement des matériaux de structure, sous ou hors irradiation, soulève des problèmes de sûreté (intégrité de la cuve et du circuit primaire) ou d'économie de la filière (corrosion de la gaine du combustible), auxquels la diffusion de neutrons peut apporter une expertise clé.

Les principales études menées au CEA dans lesquelles je me suis impliquée, concernent :

- l'étude des matériaux des Réacteurs à Eau sous Pression actuels et futurs, pour lesquels les modèles d'extrapolation du comportement à long terme (dans une optique de prolongation de la durée de vie) nécessitent une compréhension des cinétiques de leur évolution microstructurale. Par exemple, lors de mes travaux de thèse (Mathon, 1995) puis dans le cadre d'une collaboration avec A. Ulbricht (Dresden), nous avons largement contribué, grâce à des expériences de DNPA, à l'identification des précipités d'éléments résiduels (Cu, Ni, Mn) et de défauts ponctuels responsables de la fragilisation sous irradiation des aciers faiblement alliés (aciers de cuve REP et VVER russes) (Ulbricht *et al.*, 2002 et 2007).

Dans ce cadre, je me suis également intéressée aux alliages base zirconium utilisés pour les assemblages et les gaines de combustible. Ces matériaux de structure hexagonale compacte subissent des évolutions structurales sous irradiation ou lors de transitoires en température. La formation d'amas de défauts ponctuels ainsi que la précipitation dans les nouveaux alliages (dont le déploiement industriel s'effectue progressivement), d'une phase riche en niobium (BNb) sont en cours d'étude (Doriot *et al.*, 2005). De plus, l'évolution des textures cristallographiques lors de transformation de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ et des traitements thermomécaniques de mise en forme ainsi que la distribution des déformations résiduelles lors d'une déformation plastique, ont fait l'objet d'analyses par diffraction des neutrons (Letouzé *et al.*, 2002). Cette thématique ne sera pas abordée dans ce manuscrit.

- l'étude des matériaux pour les réacteurs du futur (Génération IV, spallation, fusion). Dans ce cadre, les travaux ont pour objectif de développer de nouveaux matériaux plus performants et d'assurer leur qualification. Par exemple, les aciers martensitiques à 7-12% de chrome ont été qualifiés pour les Réacteurs à Neutrons Rapides et sont maintenant envisagés comme matériaux de structure interne pour les sources de spallation des réacteurs hybrides et dans les futurs réacteurs à fusion ou à hautes températures. Ces aciers évoluent vers des nuances « à activation réduite », offrant des avantages au niveau de la gestion des déchets, dans lesquels les éléments d'alliage usuels comme le molybdène, le niobium, le nickel, sont remplacés par le tungstène ou le tantale. En vue de qualifier l'utilisation

éventuelle de ces matériaux, il est nécessaire d'étudier leurs évolutions structurales en température et sous irradiation neutronique. Ce sujet représente une partie importante de mon activité de recherche depuis une dizaine d'année.

Ce travail est réalisé en collaboration avec Y. de Carlan, A. Alamo et J. Henry du Service de Recherches Métallurgiques Appliquées, C.H. de Novion (LLB) et G. Geoffroy du Laboratoire des Solides Irradiés.

Dans les cas d'utilisation des aciers martensitiques à 9% Cr, dans les sources de spallation des réacteurs hybrides et pour les réacteurs de fusion, d'importantes quantités de gaz, hydrogène et hélium, sont créées par réactions de transmutation. L'effet potentiellement fragilisant de l'hélium, qui, contrairement à l'hydrogène, est retenu intégralement au sein du matériau, est un sujet de préoccupation majeur. Les effets de l'hélium et de la formation de bulles sur les propriétés mécaniques de ces aciers ont alors été étudiés grâce à l'implantation en hélium d'échantillons à l'aide d'un cyclotron. La microstructure d'implantation a été caractérisée par Diffusion de Neutrons aux Petits angles (DNPA). La densité, la distribution de taille des bulles ainsi que la pression d'hélium dans les bulles ont été évaluées pour différentes conditions d'implantation. Ce travail mené en collaboration avec J. Henry du SRMA, sera également présenté ici.

II.2 Présentation des aciers martensitiques étudiés

Les aciers martensitiques conventionnels (Fe 7-12%Cr 0.5-1%Mo) ou à activation réduite (Fe 7-12%Cr 0.5-3%W, Ta) font l'objet de nombreuses études en vue de diverses applications dans le domaine nucléaire. Ils présentent des propriétés mécaniques satisfaisantes jusqu'à des températures élevées (~ 600°C) ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle sous irradiation neutronique que leur confère la structure cristallographique cubique centrée.

Ces aciers présentent, après un traitement d'austénitisation suivi d'un revenu, des propriétés mécaniques et de mise en forme similaires dépendant peu des substitutions chimiques.

En revanche, après un vieillissement, les propriétés mécaniques varient très fortement avec la composition de l'alliage et avec sa microstructure (Alamo *et al.*, 1990). Il est alors nécessaire de comprendre les évolutions microstructurales qui apparaissent durant des vieillissements thermiques de longues durées ou des irradiations neutroniques. Des expériences de DNPA, couplées avec des observations en Microscopie Electronique en Transmission, ont été mises en œuvre pour déceler et caractériser toutes les évolutions microstructurales intervenant sous vieillissement et de les corrélérer avec l'évolution des propriétés mécaniques.

Les différentes applications nucléaires envisagées représentent une gamme de température de service étendue entre 250 et 550°C, éventuellement couplée à une exposition à une irradiation neutronique. Selon la température et l'alliage, différentes évolutions microstructurales sont possibles comme par exemple, la précipitation de nouvelles phases telles que :

- les **phases de Laves Fe₂(Mo,W)** lors de longs vieillissements thermiques autour de 500°C,
- la formation de **phase α'** riche en chrome par démixtion de la phase ferritique α. Ce phénomène a lieu à plus basse température (autour de 400°C),
- la formation d'**amas de défauts** induits par l'irradiation neutronique.

Remarque : Le dommage primaire induit par l'irradiation se traduit principalement par la formation de défauts ponctuels (paires lacunes-interstitiels). Les neutrons d'énergie supérieure à 1MeV engendrent des cascades de déplacements atomiques dans lesquelles la répartition des paires de Frenkel n'est pas homogène. Le dommage créé par l'irradiation est caractérisé par le nombre de déplacements par atome (dpa) induits après une dose ou une fluence donnée. Les défauts ponctuels libres vont, soit s'agglomérer pour former des microcavités ou des boucles de dislocations, soit migrer en favorisant le transport atomique des éléments chimiques constitutifs du matériau irradié. Ainsi, des phénomènes de précipitation, de ségrégation ou de mises en ordre peuvent se produire. Les amas de défauts ponctuels ainsi que les précipités sont des obstacles au mouvement des dislocations avec

comme conséquence un durcissement du matériau. Ces effets issus du dommage primaire constituent le dommage secondaire.

Dans le cadre de mes travaux, j'ai été amenée à étudier les évolutions microstructurales d'aciers dans différents états métallurgiques, après vieillissement thermique et après irradiation neutronique. Depuis une dizaine d'années, la diversité des alliages sélectionnés a permis de préciser le rôle des principaux éléments chimiques dans le vieillissement. Pour plus de clarté, les matériaux et les traitements de vieillissements étudiés sont présentés de manière synthétique. Les principaux résultats seront ensuite présentés.

II.2.1 Description des alliages choisis pour cette étude

Les aciers sélectionnés dans cette étude sont présentés dans le Tableau 1. Ils se répartissent selon deux catégories :

- les **alliages conventionnels** industriels (EM10 fabriqué par Aubert & Duval, HT9 produit par Sandvik, MANET II, T91) et « modèles » (T0 produit par Imphy),
- les aciers martensitiques à **activation réduite** (alliages RA) « modèles » (série LA produits par AEA-Culham, RU) et industriels (JLF-1 et F82H d'origine japonaise produit par JAERI).

Alliage	Cr	W	Mo	Ni	Mn	Ta	V	Si	C	N	Nb
Aciers RA											
LA4Ta (CW)	11.08	0.72			0.78	0.07	0.23	0.03	0.142	0.041	
LA12LC (CW)	8.92	0.73			1.13	0.01	0.30	0.03	0.089	0.035	
LA12TaLC CW)	8.80	0.73			1.13	0.10	0.30	0.03	0.090	0.019	
LA12Ta (CW)	9.86	0.84			0.88	0.10	0.28	0.03	0.155	0.043	
LA13Ta (CW)	8.39	2.79			0.79	0.09	0.24	0.04	0.179	0.048	
F82H	7.47	1.96		0.02	0.21	0.023	0.15	0.10	0.087	0.006	
JLF-1	8.70	1.96			0.52	0.08	0.18	0.05	0.106	0.028	
Aciers conventionnels											
T0	8.6		1	0.08	0.51			0.35	0.1	0.069	
HT9	11.8	0.51	0.99	0.48	0.50		0.29	0.37	0.21	NA ^a	<0.02
MANET II	10.37	-	0.58	0.65	0.76		0.21	0.18	0.10	0.032	0.16
T91 (CW)	8.5		0.97	0.13	0.37		0.20	0.13	0.105	0.051	0.075
EM10 (N&T) ^b	8.76	<0.005	1.05	0.18 ^b	0.48		0.03	0.37	0.11	0.024	<0.005
EM10 (CW) ^b	8.39	<0.005	0.99	0.54 ^b	0.52		0.02	0.33	0.107	0.0175	<0.005

Tableau 1 : Analyses chimiques des différents aciers (% poids, la balance représente la teneur en fer à 3% près) (a Non Analysé ; b les matériaux EM10 (N&T) et EM10 (CW) sont issus de coulées différentes et présentent une variation importante de la teneur en nickel).

Ces alliages ont tous subi un traitement d'homogénéisation d'environ 40 minutes entre 980 et 1040°C suivi d'un refroidissement à l'air puis un revenu d'1h vers 750°C-800°C. Suite à ce traitement noté N&T (Normalised and Tempered), certains alliages ont subi un laminage à froid de 10% (CW, Cold Working) en fin de traitement.

A l'état N&T, les observations en MET ainsi que les analyses chimiques des précipités par microanalyses X par dispersion d'énergie, réalisées sur des répliques extractives au SRMA, ont montré

la présence de carbures riches en Cr, $M_{23}C_6$ (M=60%Cr-35%Fe-5%W-Mo) localisés principalement aux anciens joints de grains d'austénite et le long des lattes de ferrite. Ces carbures varient peu d'un alliage à un autre.

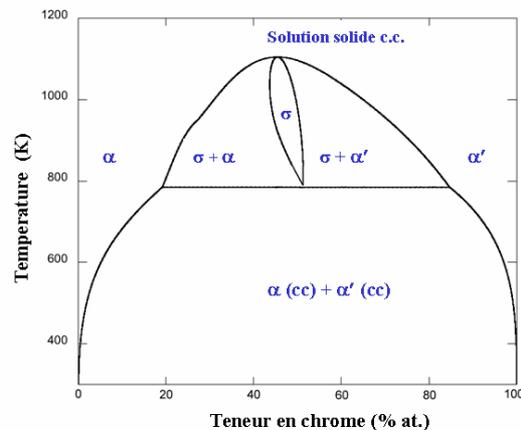


Figure 3 : Diagramme de phase binaire Fe-Cr calculé avec le logiciel MTDATA à partir de données thermodynamiques disponibles à hautes températures

Cette sélection d'aciers représente une gamme intéressante de teneurs en chrome et en éléments d'alliages (Tableau 1). En effet, la teneur en chrome varie de 7.5% (F82H) à 12% (HT9), ce qui correspond à des concentrations proches de la limite de solubilité du Cr dans le Fer α évaluée, aux températures étudiées, par des calculs thermodynamiques (voir Figure 3). D'autre part, les effets de la teneur en tungstène, de l'ajout de tantale ainsi que ceux d'un écrouissage pourront être analysés.

II.2.2 Vieillissements et irradiations neutroniques

Généralement les aciers martensitiques sont utilisés à l'état normalisé et revenu N&T. Néanmoins, pour certaines applications comme le soudage, des microstructures brutes de trempe peuvent être considérées. Nous avons par conséquent été amenés à étudier différentes configurations. Trois grands exemples d'études seront présentés :

1) Les recuits isothermes vers 450°C et 500°C de structures brutes de trempe. Dans ce cas, des phénomènes de durcissements secondaires sont rencontrés.

2) Les vieillissements thermiques des aciers N&T

Ils ont été réalisés sous vide à des températures comprises entre 250°C et 550°C pendant différentes durées allant jusqu'à 22000 heures (voir Tableau 2).

3) Les irradiations neutroniques

Tous les alliages excepté le LA12TaLC ont été irradiés dans le réacteur OSIRIS du CEA Saclay à une température de 325°C et à des doses moyennes de 0.8, 2, 3.4 et 5.5 dpa (déplacements par atome). Ces irradiations ont été réalisées dans le cadre du programme Alexandre (Brachet *et al.*, 2001).

Les alliages LA12TaLC et LA12LC ont été irradiés dans le réacteur HFR à Petten à des températures de 250°C et 400°C et jusqu'à une dose de 2.4 dpa

Le Tableau 2 donnent une description des traitements initiaux et de vieillissement de chacun des échantillons étudiés.

Les comportements observés seront présentés de façon synthétique en abordant séparément et dans un premier temps, le phénomène de durcissement secondaire. Puis dans un deuxième temps, le vieillissement thermique et induit par l'irradiation sera détaillé.

Acier	Austénitisation	Revenu	Ecrouissage	Vieillessement thermique	Irradiation neutronique
F82H	40 min. - 1040°C	1 h - 750°C	-	2000 h - 13 500 h 250 - 350 - 400 - 550°C	0.7, 3.4 et 5.5 dpa 325°C
F82H	40 min. - 1040°C	-	-	1h, 5h, 24h, 100h et 500h à 500°C	0.7 et 3.4 dpa 325°C
JLF-1	1 h - 1050°C	1 h - 780°C	-	2000 h - 13 500 h 250 - 350 - 400 - 550°C	-
LA12TaLC	40 min. - 1030°C	1 h - 750°C	10%	5000 h 250 - 400 - 450 - 550°C	2.4dpa à 250°C 2.4dpa à 400°C
LA12LC	40 min. - 1030°C	1 h - 740°C	10%	5000 h 250 - 400 - 450 - 550°C	0.7 et 5.5 dpa à 325°C 2.4dpa à 250°C 2.4dpa à 400°C
LA12Ta	40 min. - 1030°C	1 h - 770°C	10%	2000 h - 10 000 h 250 - 350 - 400 - 550°C	-
LA13Ta	40 min. - 1030°C	1 h - 800°C	10%	2000 h - 10 000 h 250 - 350 - 400 - 550°C	0.7 dpa à 325°C
LA4Ta	40 min. - 1030°C	1 h - 770°C	10%	2000 h - 10 000 h 250 - 350 - 400 - 550°C	0.7, 2.9 et 5.5 dpa 325°C
EM10	30 min. - 980°C	0.5 h - 760°C	-	15 000 h 400-450-500°C	0.7 et 3.4 dpa à 325°C
EM10	30 min. - 980°C	0.5 h - 760°C	10%	-	0.7 dpa à 325°C
HT9	30 min. - 1050°C	2.5 h - 780°C	-	22 000 h 400-450-500°C	0.7 dpa à 325°C
MANET II	30 min. - 1075°C	2h- 700°C	-	-	0.7 dpa à 325°C
T91	60 min. - 1050°C	1h- 760°C	10%	-	0.7 dpa à 325°C

Tableau 2 : Description des traitements thermiques initiaux et des vieillissements thermiques ou irradiations neutroniques réalisés sur les aciers étudiés.

II.3 Durcissement secondaire

Dans des matériaux bruts de trempe, et soumis à des recuits à des températures comprises entre 450°C et 550°C, traitement simulant par exemple ce que pourrait subir un matériau dans une zone thermiquement affectée aux abords d'une soudure, une augmentation non négligeable de la dureté (voir Figure 4) a été observée dès les premiers stades du recuit (Brachet *et al.*, 1991). Ce phénomène appelé « durcissement secondaire », résulte d'une fine précipitation intragranulaire, dans les lattes de martensite, de carbures ou carbonitrides du type M_2X ($M=Fe, Cr, Mo, X=C$ ou N). Du fait de leur faible taille, ces précipités n'ont pu être observés en Microscopie Electronique en Transmission (MET) qu'à partir de durées de vieillissement importantes (~100h à $T=500°C$) lorsque la taille moyenne des particules avoisine 10 à 20 nm. Par ailleurs, les matériaux dopés en azote présentant une augmentation de dureté plus importante, la formation de nitrures a alors été envisagée.

Quatre matériaux ont été analysés : un acier conventionnel T0 (Fe 8.6Cr 1Mo) et trois aciers à activation réduite F82H (Fe 7.5Cr 2W), LA12Ta (Fe 9.8Cr 0.8W) et LA13Ta (Fe 9.0Cr 3W), après un traitement d'homogénéisation de 1h à 1000°C puis un recuit à 500°C d'une durée comprise entre 1h et 1000h. Les mesures de DNPA, un exemple est présenté Figure 5, ont montré clairement l'apparition aux grands angles¹ de diffusion, d'une contribution engendrée par une fine précipitation dès 1h de recuit. Par ailleurs, le signal de DNPA est sensible à la présence des gros carbures M_3C riches en fer

¹ Dans la configuration de mesure adoptée ici et pour le type de systèmes étudiés, une augmentation d'intensité diffusée aux grands angles traduit généralement l'évolution de phases dont la taille est de l'ordre du nanomètre, alors qu'aux petits angles, elle est due à de plus grosses particules. Si la taille de ces dernières est de quelques dizaines de nanomètres, l'évolution du signal traduit alors une variation de la surface totale des interfaces particules/matrice.

présents après la trempe. Leur évolution chimique associée à un enrichissement en chrome, vers la stoechiométrie $M_{23}C_6$ atteinte après 24h de recuit, engendre également une variation du signal diffusé aux très petits angles.

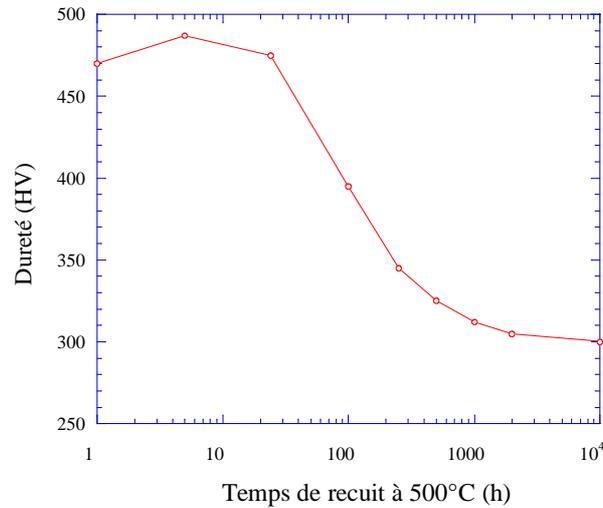


Figure 4 : Evolution de la dureté (Dureté Vickers sous 5kg HV5) dans l'alliage T0 (Brachet, 1991) de la martensite à l'état trempé en fonction de la durée de revenu à 500°C.

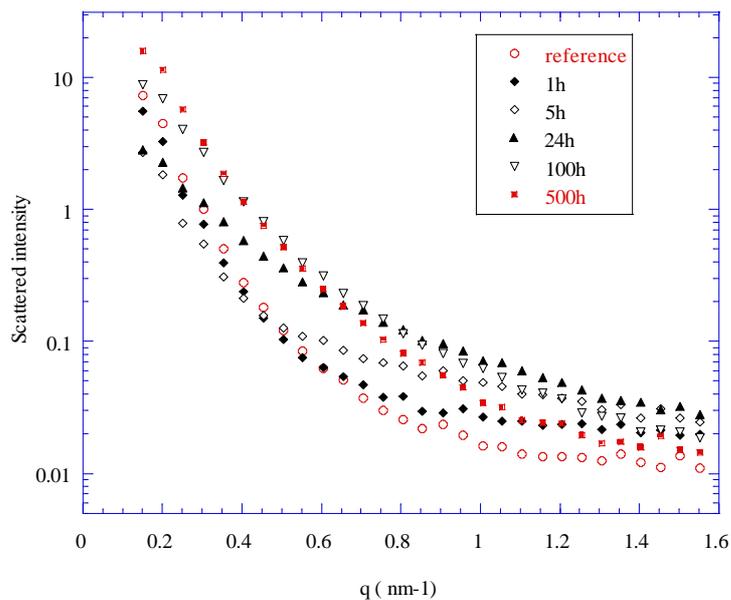


Figure 5: Intensités diffusées parallèlement au champ magnétique mesurées sur l'alliage F82H après un traitement thermique à 500°C d'une durée comprise entre 0 et 500h.

Concernant les petites particules de type M_2X , les principaux résultats obtenus sont les suivants :

Pour l'alliage T0, le diamètre moyen et le nombre de particules de M_2X déduits des intensités de DNPA sont présentés sur la Figure 6. A temps courts (<5h), les tailles sont faibles (1 à 2 nm) et le nombre N_p augmente, en accord avec la phase de germination. Vers 5h de recuit, N_p et la dureté atteignent des valeurs maximales, ce qui montre que l'ancrage des dislocations par les petits précipités est alors optimal. A plus long temps de recuit, N_p et la dureté diminuent fortement alors que la taille moyenne augmente d'un ordre de grandeur, conformément avec le stade de coalescence.

Le facteur de forme déduit des ajustements des courbes de DNPA montre clairement que les particules sont sphériques dans les premiers temps de la précipitation ($t < 100$ h) puis deviennent ellipsoïdales avec un rapport 3 entre les axes court et long. Pour les précipités caractérisés après 1000 h, les

résultats de DNPA (taille et forme des particules) sont en très bon accord avec les observations en MET.

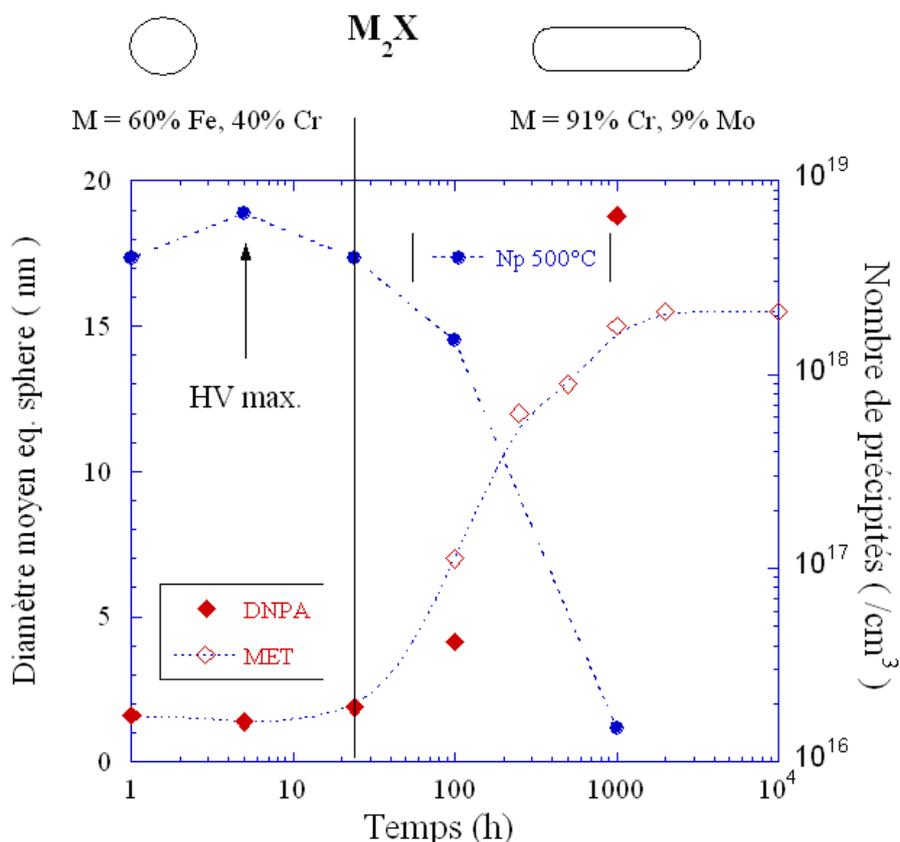


Figure 6 : Evolution de la taille moyenne présentée en diamètre équivalent d'une sphère (soit égal à $\sqrt[3]{a^2c}$ dans le cas d'une ellipse de révolution de petit axe a et grand axe c au delà de 24h de recuit) et du nombre de précipités M_2C déterminés par MET et DNPA dans l'alliage T0. La ligne verticale représente la frontière au delà de laquelle, la forme des carbures évolue vers une ellipse et la composition chimique est dominée par la teneur en Cr.

A grands angles, le rapport des intensités diffusées perpendiculairement et parallèlement au champ magnétique $A(q)$ décroît fortement avec le temps de vieillissement (de 6.6 à 2.4 environ). Ce résultat s'explique par un enrichissement progressif en Cr des précipités en assumant que l'élément interstitiel est essentiellement du carbone et non de l'azote. A fort temps de recuit, la faible valeur du rapport A est compatible avec la présence de 9% de Mo mesurée en MET.

Pour les alliages à plus faible teneur en Cr, exemple de l'acier industriel F82H, la fraction volumique précipitée maximale est deux fois plus faible que dans l'alliage T0 (0.7% au lieu de 1.5%), en accord avec un durcissement moindre. Dans le F82H, les contrastes de DNPA sont compatibles avec une composition chimique du type 80%Cr-20%V (at. %), suggérant que le tungstène, contrairement au molybdène, ne rentre pas dans la composition des carbures M_2C . Par ailleurs, la cinétique de précipitation, varie avec les alliages; plus rapide dans l'alliage LA12Ta que dans l'alliage LA13Ta, elle dépend apparemment de la teneur en W.

L'alliage F82H a été irradié à 325°C à l'état trempé puis caractérisé après 0.8 et 3 dpa. L'évolution de la composition chimique des gros carbures est également observée après 0.8 dpa et après 3 dpa, les contrastes de DNPA correspondent à une stoechiométrie proche de $Cr_{23}C_6$. L'irradiation engendre également la précipitation des M_2X avec les mêmes caractéristiques que sous traitement thermique à 500°C : enrichissement en Cr et changement de forme des précipités entre 0.8 et 3 dpa.

II.4 Vieillissement des aciers martensitiques Fe-7-12Cr

Les effets de vieillissement concernent les matériaux stabilisés (N&T). Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux effets induits par les vieillissements thermiques à des températures comprises entre 250 et 550°C. Les premières études par DNPA ont été réalisées sur les aciers conventionnels EM10 et HT9 utilisés ou envisagés pour les Tubes Hexagonaux (TH) des Réacteurs à Neutrons Rapides vieillis à des températures réalistes pour cette application, soit entre 400 et 550°C. Ces matériaux avaient été caractérisés par MET dans le cadre de la thèse de J.C. Brachet (1991). Ces investigations ont été ensuite étendues aux autres aciers conventionnels et de nouvelles générations avec d'autres gammes de température de vieillissement plus faibles (jusqu'à 250°C).

Les évolutions microstructurales attendues en dessous de 600°C responsables du durcissement de la matrice sont de deux types :

- la formation de nouvelles phases telles que les phases de Laves,
- la démixtion α/α' .

La décomposition de la solution solide FeCr de structure cubique centrée, en 2 phases isomorphes une riche en fer (α) et l'autre riche en Cr (α') apparaît à l'échelle nanométrique par la précipitation de fines particules de phase α' ou sous forme d'un enchevêtrement de deux phases continues (microstructure issue de la décomposition spinodale) pour de fortes teneurs en chrome (Cr>20%).

Dans le type d'alliages étudiés, la formation de la phase α' n'a été observée par MET, que pour des teneurs en Cr élevées de l'ordre de 13% (Dubuisson *et al.* 1993 et de Gelles *et al.* 1984)) ainsi que dans l'alliage MANET (11% Cr) irradié à très haute dose (Wanderka *et al.* 1996). Ces observations en MET sont très difficiles du fait du faible contraste entre le Fer et le Cr et les expériences de DNPA se sont révélées plus appropriées pour étudier ce phénomène (Bley 1992, Jacquet 2000).

II.4.1 Vieillissements thermiques

Dans les aciers conventionnels, les mesures de DNPA ont confirmé la stabilité des carbures $M_{23}C_6$ présents initialement durant le traitement de vieillissement.

Dans l'acier EM10 (Fe-9Cr-1Mo), après traitement thermique à 500°C, le signal diffusé correspond à la présence de phase de Laves (le comportement asymptotique de Porod ($I \propto A/q^4$) est caractéristique des grandes tailles) avec un rapport A égal à 6, compatible avec la composition Fe_2Mo déterminée par MET. En revanche, à 400°C et 450°C, les intensités diffusées correspondent à des fines particules de 3 nm de rayon. D'après le rapport A de 3.5, des carbures de composition M_2C (M(% at.)= 83Cr, 12Fe, 5Mo) ou VC peuvent être considérés.

L'acier HT9 plus riche en Cr présente un comportement différent. La phase de Laves est visible après des vieillissements à 450 et 500°C (Figure 7). D'après le rapport A (3.5), elle est enrichie en tungstène $Fe_2(Mo,W)$. A basse température, le signal est clairement induit par des fines particules de 1 nm environ associées à un rapport A de 2 ± 0.4 , valeur attendue pour la phase α' constituée de 95% Cr et 5% Fe. Ce résultat est important puisque aucune nouvelle phase n'avait été observée par MET à 400°C.

Dans les matériaux à activation réduite, l'ensemble des mesures (voir Tableau 2) permet de déduire les conclusions suivantes :

- La microstructure développée après revenu (en particulier les carbures $M_{23}C_6$) est stable sous traitement thermique jusqu'à 13500h de recuit entre 250 et 550°C.
- Les alliages ayant une teneur en Cr inférieure à 9.5% ne présentent pas d'évolution de la précipitation sous traitement quelle que soit la température (excepté le LA13Ta riche en W). Une illustration est donnée Figure 8, où les intensités mesurées sur l'alliage F82H sont identiques pour tous les vieillissements.

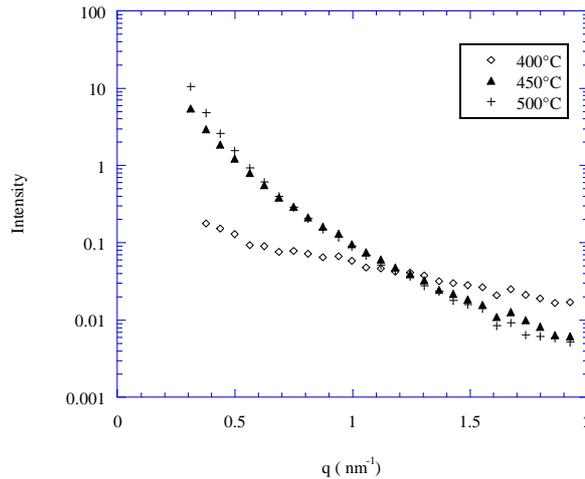


Figure 7 : Intensités diffusées perpendiculairement au champ magnétique après soustraction de l'intensité diffusée par le matériau non vieilli sur le matériau HT9 vieilli 22000h à différentes températures

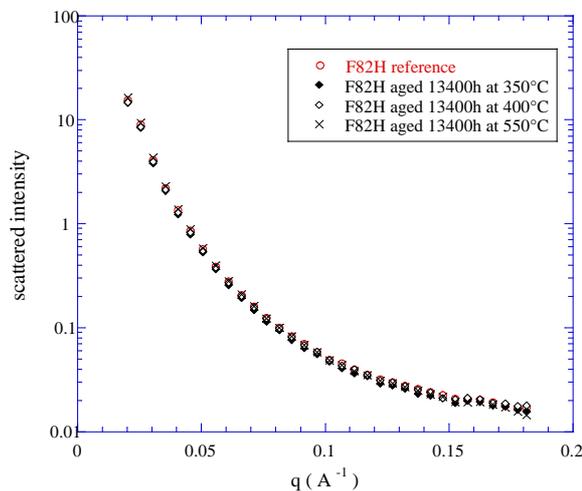


Figure 8 : Intensités diffusées, sans champ magnétique, mesurées sur des échantillons de F82H avant et après un vieillissement thermique de 13400h à différentes températures.

➤ A haute température (550°C), uniquement dans le matériau LA13Ta, ayant une teneur proche de 0,8% at. en tungstène, la formation de la phase de Laves est détectée dès 2000h. La composition de cette phase observée en MET après 10000h à 550°C (48%Fe 25%Cr 2%V 25%W %at.) est compatible avec le rapport A obtenu en DNPA (égal à 5). Compte tenu de la faible solubilité du W et du Mo dans le fer, la formation de phase de Laves $Fe_2(Mo,W)$ était attendue dans tous ces alliages. Ce résultat montre que la cinétique de précipitation de cette phase dépend de la nature de l'élément d'alliage. Ceci confirme les résultats de Tamura *et al.* (1988) montrant que la présence de tungstène induit, dans le diagramme TTT, un décalage de la précipitation de la phase de Laves vers les hautes températures par comparaison avec les aciers contenant du molybdène.

➤ Enfin, la phase α' a été détectée et caractérisée après un traitement thermique à 400°C dans les alliages présentant une teneur initiale en chrome au moins de 9.5 % at. (LA12LC et LA4Ta présenté Figure 9). Après 10000h à 400°C, dans le LA4Ta, les précipités sont sphériques de rayon égal à 1.5 nm avec une fraction volumique de 0.1 à 0.2%.

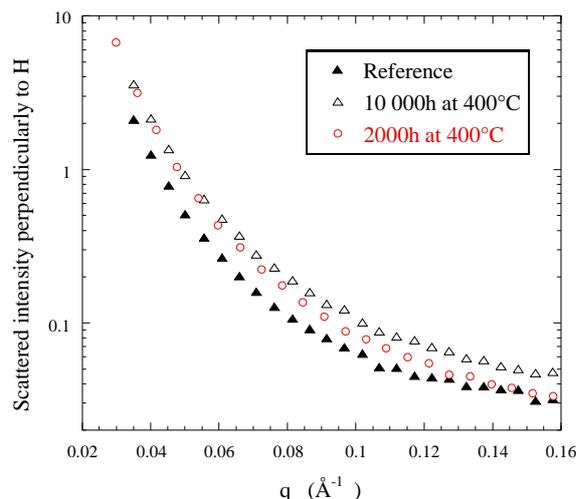


Figure 9 : Intensités diffusées perpendiculairement au champ magnétique mesurées sur des échantillons de LA4Ta vieillis 0, 2000 et 10 000 h à 400°C.

Pour interpréter ces résultats et affiner la concentration d'équilibre en Cr dans le fer, nous avons estimé la teneur en Cr restant en solution solide avant vieillissement. Elle est différente de la teneur nominale puisque le chrome est en partie précipité dans les carbures $M_{23}C_6$. Deux méthodes ont été utilisées :

- une estimation a été obtenue avec le logiciel THERMOCALC utilisant la base de données thermodynamiques SGTE (Sundman, 1985) qui permet de calculer le diagramme de phase ainsi que les compositions chimiques de chaque phase. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 3. La concentration de carbone restant en solution solide après le traitement de revenu est de l'ordre de 50 à 130 ppm at.

- la deuxième estimation repose sur le calcul de la fraction de Cr précipitée lors du revenu dans les carbures. Nous avons considéré d'une part que tout le carbone précipité est sous forme de $M_{23}C_6$ et que seulement 100 ppm restent en solution solide. D'autre part, la composition chimique des carbures est supposée être $Cr_{15}M'_8C_6$ avec $M' = Fe, V, W$ ou Mo . La teneur de Cr non précipitée après le traitement de revenu estimée par ce calcul est très proche de celle obtenue avec THERMOCALC.

La confrontation des résultats de DNPA avec ces estimations montre que, à 400°C, la teneur minimale en Cr pour observer **la formation de la phase α' est de l'ordre de 8.8 % at.**

II.4.2 Irradiations neutroniques

Les expériences de DNPA montrent clairement que la contribution des carbures $M_{23}C_6$ n'évolue pas sous irradiation. En revanche, à grands angles, la plupart des échantillons, à l'exception des aciers F82H et LA13Ta ne contenant pas plus de 7% de Cr en solution solide, présentent une augmentation de l'intensité diffusée signe de la formation d'agrégats de taille nanométrique. La Figure 10 montre un exemple d'intensités diffusées mesurées sur le matériau LA4Ta riche en Cr. Le signal diffusé augmente nettement avec la dose d'irradiation et présente un renforcement typique des corrélations spatiales entre précipités. Ce renforcement se situe vers $q = 1.1 \text{ nm}^{-1}$ pour 0.7 dpa (ce qui peut se traduire par une distance inter particule d'environ $2\pi/q \sim 5\text{-}6 \text{ nm}$) et se déplace vers les petits angles pour les doses d'irradiation plus élevées. Dans ce cas, les intensités mesurées ont été ajustées en supposant une distribution de taille de particules sphériques et une interférence entre les centres de masses des particules décrites par le modèle de sphères dures avec un rayon de sphère dure compris entre le rayon moyen des précipités R_m et $2R_m$ qui peut être interprété par l'existence d'une zone appauvrie en Cr autour des précipités. Un exemple d'ajustement est donné Figure 11.

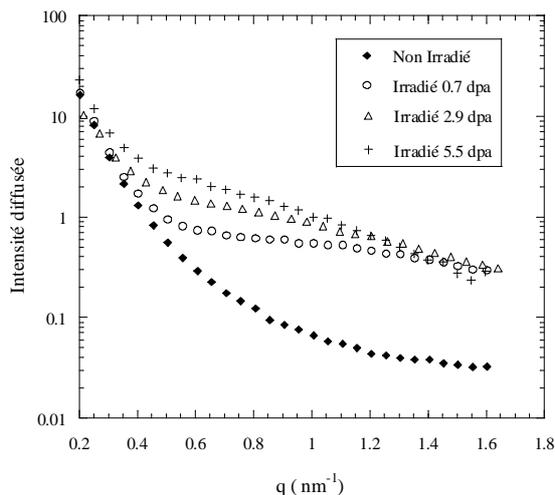


Figure 10: Intensités diffusées perpendiculairement au champ magnétique, mesurées sur l'acier LA4Ta irradiés 0, 0.7, 2.9 et 5.5 dpa à 325°C.

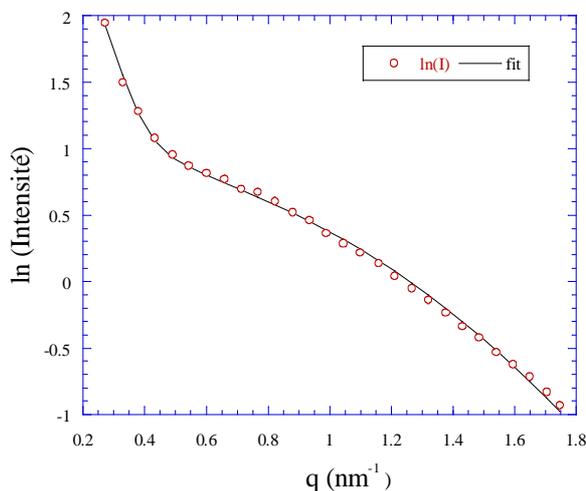


Figure 11 : Exemple de traitement des données et d'ajustement réalisé sur le signal diffusé après 2.9 dpa et après soustraction de l'intensité diffusée par l'échantillon non irradié. L'ajustement a été réalisé en prenant en compte d'une distribution gaussienne de taille de précipités sphériques dans un modèle de sphères dures de rayon égal au rayon moyen des précipités.

L'ensemble des observations a permis de préciser les mécanismes de formation de la phase α' , d'explorer les effets des éléments d'addition ainsi que de mettre en évidence la formations sous irradiation des amas de défauts ponctuels. Ces résultats sont détaillés ci-dessous:

1/ Effet de la teneur en Cr sur la séparation de phase α - α' .

Pour l'acier LA4Ta, le rapport A ne laisse aucune ambiguïté, il est parfaitement compatible avec la phase α' . Des études antérieures sur des systèmes binaires Fe-Cr ont montré qu'en dessous de 20% de Cr, le système démixé pouvait être modélisé par des particules indépendantes (Bley *et al.*, 1992). Au delà, les phases percolent et la description devient plus difficile proche de celle de la décomposition spinodale.

Les ajustements ont montré qu'entre 0.7 et 5.5 dpa (Tableau 3), le rayon n'augmente que faiblement de 1 à 1.5 nm mais la fraction volumique précipitée croit fortement de 0.8% à 3.4%. Après 5.5 dpa, le régime de coalescence est atteint, le nombre de précipités diminue.

Dans les autres alliages de teneur en Cr plus faible mais supérieure à 7%, la formation de phase α' est détectée. Dans le cas du LA12LC (teneur initiale de 9%Cr), la fraction de phase est très faible (0.05%)

après 0.7 dpa puis augmente d'un facteur 10 après 5.5 dpa. Dans tous les alliages, le rayon moyen des particules est de l'ordre de 1.5 nm même après les fortes doses d'irradiation.

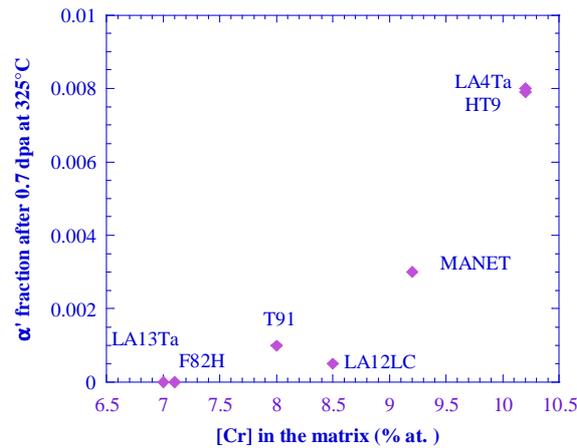


Figure 12 : Fraction volumique de phase α' déduite des données de SANS après irradiation neutronique de 0.7 dpa à 325°C en fonction de la teneur en Cr en solution solide dans la ferrite.

La Figure 12 présente, pour chaque acier irradié 0.7 dpa à 325°C, la fraction de phase α' en fonction de la teneur en Cr restant dans la matrice avant l'irradiation (déduite de THERMOCALC). Excepté pour l'acier EM10, cette fraction croît avec la teneur en Cr. En supposant que la fraction volumique précipitée ait atteint sa valeur d'équilibre dans le LA4Ta après 5.5 dpa, **la limite de solubilité du Cr dans le fer à 325°C est estimée à environ 7.2% at.** Cette valeur ainsi que celle déduite des vieillissements thermiques à 400°C sont en très bon accord avec les prévisions de THERMOCALC pour le système Fe-Cr (Voir Figure 13). Les fractions volumiques obtenues après les irradiations à 400°C dans les alliages LA12TaLC et LA12LC sont également concordantes avec une teneur seuil de 8.3 % at. à 400°C.

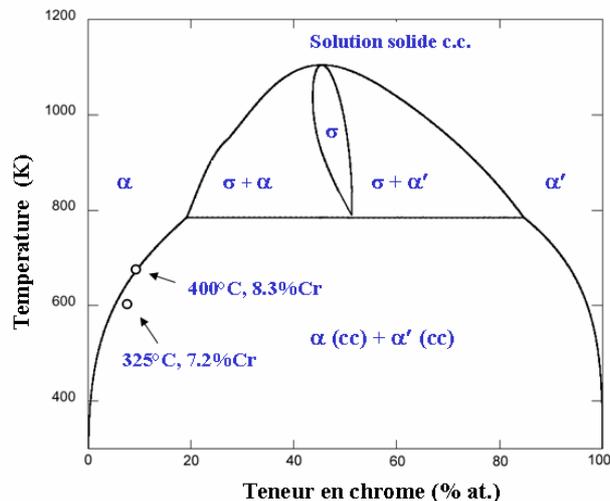


Figure 13: Diagramme de phase binaire Fe-Cr calculé à partir de données thermodynamiques par THERMOCALC. Comparaison avec les valeurs « seuil » de teneur en Cr pour la formation de la phase α' , déduites d'expériences de DNPA dans des aciers irradiés à 325°C ou vieillis thermiquement à 400°C.

Les résultats ci-dessus mettent clairement en évidence que la cinétique de précipitation est plus rapide sous irradiation que sous vieillissement thermique. Dans le cas de ces matériaux (Cr < 20 % pds), la phase α' se forme par germination croissance. Deux mécanismes peuvent être avancés : (i) un phénomène d'accélération de la précipitation dû à une sursaturation de défauts ponctuels qui permet d'atteindre l'état d'équilibre plus rapidement que hors irradiation à une même température; (ii) un mécanisme de précipitation induite par l'irradiation quand les couplages entre les défauts ponctuels

mobiles et les atomes de soluté peuvent donner lieu à un état hors équilibre. Bien que l'existence de faibles interactions lacunes – atomes de Cr aient été mises en évidence dans des solutions solides Fe-Cr, nos observations montrant que la limite de solubilité du Cr dans la ferrite sous irradiation n'est pas significativement différente de la valeur prévue hors irradiation par les modélisations du diagramme de phase Fe-Cr, suggèrent que la décomposition du système est dominée par un simple mécanisme de précipitation accélérée sous irradiation.

2/ Effet des autres éléments d'addition

Dans les alliages à activation réduite (série LA), seule la précipitation de la phase α' a été observée. Aucun effet du tantale n'a été observé avec ces conditions d'irradiation. Par contre les matériaux conventionnels riches en Mo et Ni présentent des comportements un peu différents. Pour les aciers HT9 et MANET II, le rapport A mesuré est en fait supérieur à la valeur attendue pour la phase α' ; dans le cas de T91 et EM10, la fraction volumique précipitée est supérieure à ce que l'on peut attendre d'après la Figure 12. Ces variations peuvent être dues soit à la précipitation d'une deuxième phase non identifiée, soit à un effet du Mo sur la limite de solubilité du Cr.

3/ Formation des amas de défauts

L'acier F82H ne contenant que 7.5% nominal de Cr, présente une évolution microstructurale observable en DNPA à partir de 3.4 dpa qui s'accroît après 5.5 dpa. L'augmentation de l'intensité diffusée traduit la formation d'amas de 1.1 nm de rayon. Le rapport A associé est égal à 1.2, valeur ne pouvant pas être attribuée *a priori* qu'à des amas lacunaires. Avec cette hypothèse, la fraction volumique est de 0.1 et 0.25% respectivement après 2.9 et 5.5 dpa. Le nombre d'amas est alors respectivement de $2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ et $4.5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. L'absence de phase α' est en accord avec les travaux de Kohno *et al.*(1992) et de Schäublin *et al.*(2000). Concernant la formation de défauts lacunaires, les informations obtenues par MET contenues dans la bibliographie sont contradictoires. Kohno *et al.* ont également observé des cavités et des bulles d'hélium après des irradiations à hautes températures (365 et 405°C).

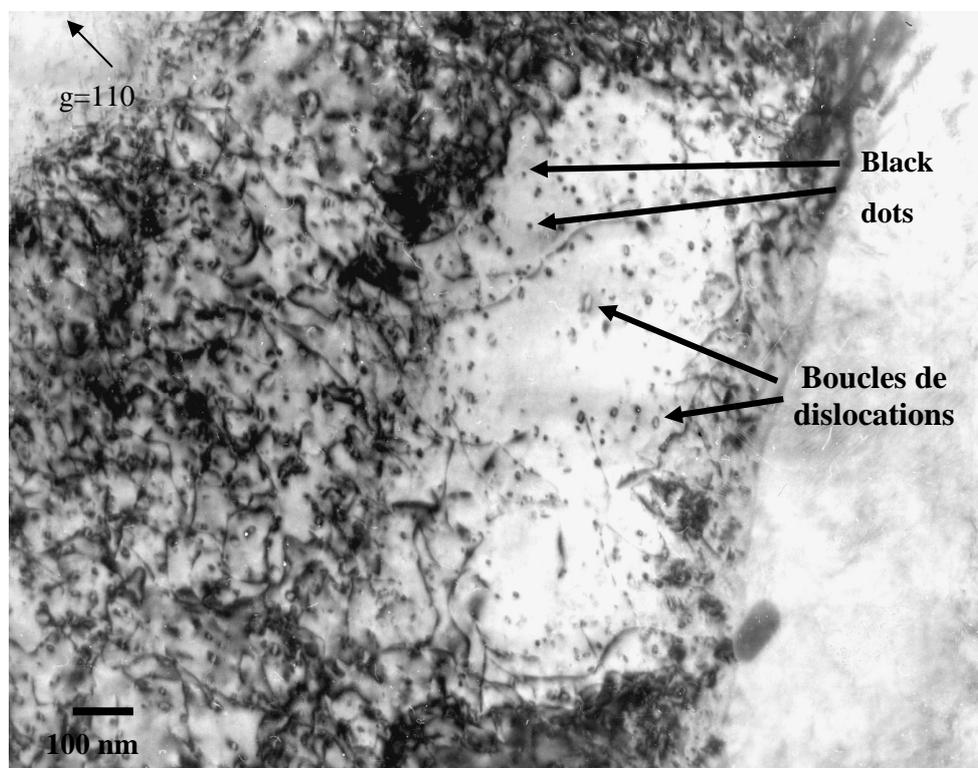


Figure 14 : Black dots et boucles de dislocations observés en MET dans l'alliage LA12LC irradié 0.9 dpa à 325°C

Materna *et al.* (2000) ont observé des cavités et des boucles de dislocations après des irradiations à 450°C mais pas à 250°C. Schäublin *et al.* n'ont pas observé de cavités à 250°C et 310°C. Dans des cas très favorables, ils ont vu des "black dots". Par exemple, dans le F82H après une irradiation de 2.5 dpa à 250°C, la taille moyenne est de 4.4 nm et la densité de $7 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, ce qui est du même ordre de grandeur que nos résultats obtenus sur cet acier irradié 2.9 dpa à 325°C. Lors du traitement des données, si les objets sont supposés être des boucles de dislocations (facteur de forme différent), leur nombre est alors de $2.2 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$ ce qui est très supérieur aux observations. D'après les modélisations de S. Dudarev (Communication personnelle), *a priori*, en dessous de 1 à 2 nm, seules les cavités sont stables.

Remarque : Cette contribution induite par l'irradiation existe probablement dans tous les autres aciers. En effet, nous avons observé en MET dans le LA12LC l'existence de black dots et de boucles après 0.7 dpa à 325°C (Figure 14). Dans le cas du LA4Ta, nous avons supposé que la contribution due aux black dots était la même que dans le F82H et recalculé la fraction de phase α' après correction du signal de DNPA. La fraction est alors de 3.2% au lieu de 3.4% après 2.9 dpa. Cette correction montre que la contribution des amas de défauts dans le signal de DNPA, est très faible devant celle de la phase α' .

Alliage	[Cr] % at.	[Cr] % at. après revenu	Irradiation ou conditions de vieillessement	A	R (nm)	f_p	N (m^{-3})	$\Delta\sigma$ (MPa) Mesuré à 325°C
<i>Aciers AR</i>								
LA4Ta	11.8	10.2	10 000 h - 400°C	2.0 ± 0.2	1.5	0.0015	1.1×10^{23}	
			0.7 dpa - 325°C	1.9 ± 0.2	1.15	0.008	1.3×10^{24}	100
			2.9 dpa - 325°C	2.0 ± 0.1	1.20	0.034	3.4×10^{24}	160
			5.5 dpa - 325°C		1.5	0.03		260
LA12LC	9.5	8.5	0.7 dpa - 325°C	1.6 ± 0.3	1.4	0.0005	5.0×10^{22}	100
			2.4 dpa - 250°C	1.9 ± 0.3	1.2	0.006	6.6×10^{23}	210
			2.4 dpa - 400°C	1.9 ± 0.3	0.9	0.001	3.6×10^{23}	
			2.9 dpa - 325°C		1.4	0.005		
			5.5 dpa - 325°C					200
LA12TaLC	9.4	8.4	10 000h 400°C					
			2.4 dpa - 250°C	1.8 ± 0.2	1.25	0.0075	6.8×10^{23}	
			2.4 dpa - 400°C	N.D.	0.8	0.0005	1.3×10^{23}	
LA13Ta	9.1	7.0	0.7 dpa - 325°C	-	-	0	0	100
F82H	8.1	7.1	0.7 dpa - 325°C	-	-	0	0	120
			3.4 dpa - 325°C	1.2 (*)	1	0.001		275
			5.5 dpa - 325°C	1.2 (*)	1	0.0025		320
<i>Aciers Conventionnels</i>								
HT9	12.5	10.2	22 000h 400°C					
			0.7 dpa - 325°C	3	1.2	≈ 0.008	1.0×10^{24}	260
MANET II	11.15	9.2	0.7 dpa - 325°C	2.8 ± 0.3	1.2	≈ 0.003	3.1×10^{23}	240
T91	9.1	8.0	0.7 dpa - 325°C	1.8 ± 0.3	1.3	0.001	9.0×10^{22}	130
EM10	9.3	8.2	N&T 0.7 dpa - 325°C	1.8	1.0	0.003	6.0×10^{23}	145
			0.7 dpa - 325°C	N.D.	1.5	0.002	1.4×10^{23}	
			N&T 3.4 dpa - 325°C		1.5	0.0045		270

Tableau 3 : Caractérisation par DNPA de la précipitation de la phase α' excepté pour l'alliage F82H pour lequel la fraction volumique précipitée a été évaluée en supposant des amas lacunaires. Comparaison avec l'augmentation de la limite élastique.

II.4.3 Corrélation avec l'évolution des propriétés mécaniques.

Les matériaux à forte teneur en chrome présentent une baisse de ductilité après vieillissement thermique à 400°C. Cette évolution peut être directement corrélée avec la formation de la phase α' . En effet, la décomposition $\alpha-\alpha'$ est connue pour induire un durcissement significatif de la solution solide Fe-Cr. Une étude sur des alliages Fe-Cr a montré que le durcissement induit par un vieillissement thermique dans une matrice martensitique pouvait être estimé en supposant un mécanisme de cisaillement des précipités isolés de phase α' par les dislocations (Triki 1990).

Pour les alliages à forte teneur en W ou en Mo ayant subi des traitements thermiques à plus haute température (vers 450-550°C), la formation de phase de Laves engendre également une perte de ductilité ainsi qu'une augmentation de la température de transition ductile-fragile. Pour ces matériaux, la dégradation des propriétés mécaniques est uniquement due à la formation de ces différentes phases.

Concernant les irradiations neutroniques, tous les alliages présentent, après irradiation, une augmentation très nette de la limite d'élasticité entre 100 et 300 MPa. Des exemples d'essais de traction réalisés sur l'acier conventionnel EM10 et sur l'alliage à faible activation LA12LC sont présentés sur la Figure 15.

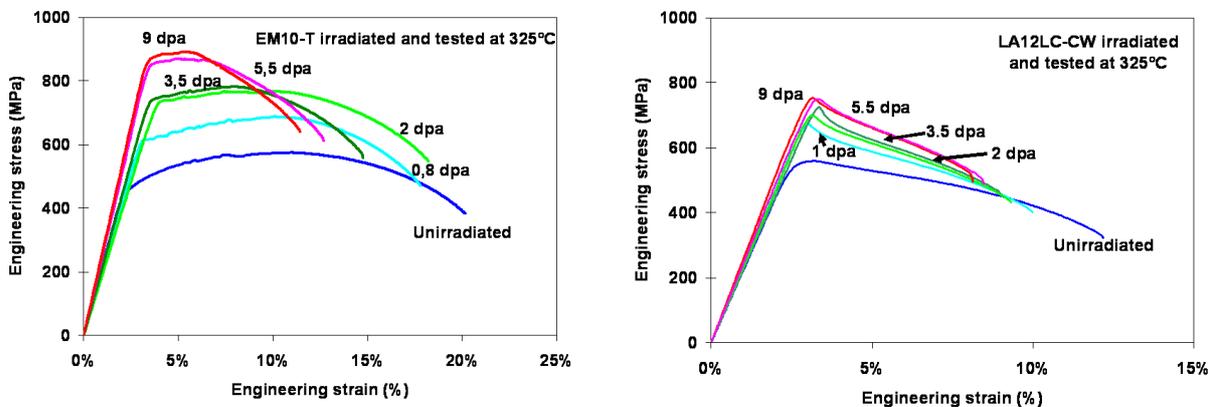


Figure 15 : Courbes de traction σ (MPa) - ϵ (%) obtenues à 325°C sur les aciers EM10 et LA12LC après différentes irradiations neutroniques comprises entre 0 et 9 dpa.

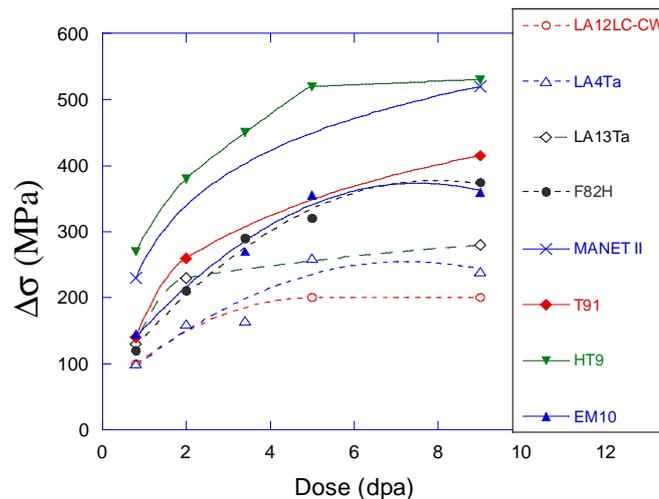


Figure 16 : Evolution de la variation de la limite d'élasticité entre l'état initial et l'état irradié en fonction de la dose d'irradiation neutronique dans les différents aciers martensitiques.

Ces mesures montrent que l'irradiation neutronique induit, dans tous les cas, un durcissement important qui augmente avec la dose jusqu'à des doses élevées de 6 à 9 dpa pour lesquelles un effet de saturation apparaît. La diminution du domaine plastique est encore plus importante dans le cas de matériaux écrouis. Considérons le durcissement ; la variation de la limite élastique $\Delta\sigma$ (MPa) entre l'état non irradié et après irradiation, est tracée sur la Figure 16 en fonction de la dose et pour les différents matériaux.

L'augmentation de la limite d'élasticité varie énormément entre les différents alliages et aucune corrélation simple avec la composition chimique ou avec l'évolution microstructurale détectée par DNPA n'apparaît. La teneur en chrome n'est apparemment pas le paramètre le plus pertinent : les deux aciers HT9 et LA4Ta les plus chargés en Cr présentent un durcissement radicalement différent alors que la teneur en Cr initialement en solution et l'état de précipitation après 0.7 dpa sont identiques.

En considérant, les fractions volumiques et les rayons des précipités déduits des expériences de DNPA, la contribution de la phase α' au durcissement sous irradiation $\Delta\sigma_{irr}$ peut être estimée en suivant l'approche de Triki entre 10-20 et 100 MPa. Cette valeur est bien inférieure aux variations de la limite d'élasticité mesurées mais néanmoins peut représenter pour certains matériaux riches en Cr, une partie non négligeable. Par exemple, elle est estimée à environ 60-65 MPa après une irradiation de 0.7 dpa à 325°C pour les aciers HT9 et LA4Ta pour une variation totale respectivement de 260 et 100 MPa. Le matériau F82H exempt de précipitation α' , subit un durcissement très important sous irradiation à 325°C, corrélé avec la formation des amas de défauts ponctuels détectés en DNPA. Cette contribution est clairement prépondérante dans le mécanisme de durcissement des aciers sous irradiations.

II.4.4 Synthèse des résultats

En résumé, l'étude par DNPA que j'ai réalisée sur l'ensemble de ces matériaux a nettement contribué à déterminer les conditions de formation et les caractéristiques de la phase α' et à identifier les autres types de précipitation. Les points forts de cette étude sont :

1. La limite de solubilité du chrome dans la ferrite α au dessus de laquelle il y a formation de la phase riche en Cr α' a été estimée à 7.2 %at. et 8.3 %at. respectivement à 325°C et à 400°C. Ces valeurs sont en très bon accord avec les prévisions obtenues avec des calculs thermodynamiques à partir de données expérimentales à hautes températures,
2. La précipitation de phase α' a clairement été identifiée après irradiation même à basse température (250°C) et sous vieillissement thermique à 400°C dans les matériaux suffisamment riches en Cr. Les précipités sont dans tous les cas de petites tailles (rayon de l'ordre de 1.3 nm) mais la fraction volumique augmente avec la durée de l'irradiation,
3. La cinétique de précipitation sous irradiation est cohérente avec un simple mécanisme d'accélération par sursaturation de défauts ponctuels. Ce point ouvre des perspectives importantes pour la modélisation de la précipitation sous irradiation.
4. Dans les alliages à basse teneur en chrome, des amas de défauts induits par l'irradiation ont été mis en évidence. Ils correspondent aux "black dots" observés par MET. L'accord entre les deux techniques sur la densité de ces objets est satisfaisant si on considère le facteur de forme d'une cavité lacunaire. Cette contribution doit être présente dans tous les autres matériaux mais masquée par le fort signal induit par la précipitation de phase α' .
5. Enfin, nous n'avons pas pu établir de corrélation simple entre le durcissement induit par l'irradiation dans les aciers étudiés, leur composition chimique et leur microstructure. Néanmoins, la précipitation de la phase α' contribue au durcissement mais il semble que la contribution majoritaire soit due aux amas de défauts ponctuels.

L'effet des éléments d'addition tels que le nickel, le molybdène, le tantale n'a pas été clairement identifié. D'après les résultats obtenus sur les alliages EM10, MANET II, la formation d'une autre

phase peut être envisagée. Ces matériaux demanderaient en priorité à être observés par microscopie électronique en transmission. De même, le rôle d'un écrouissage en fin de traitement initial nécessite des études plus approfondies. Ces travaux devront être complétés par les analyses en DNPA d'aciers très irradiés (10 dpa) indispensables pour décrire la cinétique de précipitation de la phase α' et l'évolution des amas lacunaires.

II.5 Etude de la formation de bulles d'hélium dans les aciers conventionnels

Les aciers martensitiques à 9% Cr ont été sélectionnés comme matériaux de structure candidats pour les sources de spallation des réacteurs hybrides et pour les réacteurs de fusion. Dans les deux cas, les conditions de fonctionnement seront particulièrement sévères puisque, outre l'endommagement par déplacements atomiques, d'importantes quantités de gaz, hydrogène et hélium, sont créées par réactions de transmutation. L'effet potentiellement fragilisant de l'hélium, qui, contrairement à l'hydrogène, est retenu intégralement au sein du matériau, est un sujet de préoccupation majeur. C'est pourquoi, une étude des effets de l'hélium sur les propriétés mécaniques des aciers martensitiques a été réalisée grâce à l'implantation en hélium de mini-éprouvettes de traction à l'aide d'un cyclotron (P. Jung *et al.* 2003). Des échantillons de EM10 (9Cr-1Mo) et de T91 (9Cr-1Mo NbV) ont été ainsi implantés à 250 ou 550°C à une teneur de 5000 ppm at. d'hélium. La microstructure d'implantation a été caractérisée par Diffusion de Neutrons aux Petits angles (DNPA) sous champ magnétique (J. Henry *et al.* 2003) et par microscopie électronique en transmission.

Dans le cas des échantillons implantés à 550°C, les résultats obtenus par les deux techniques sont concordants; ils montrent clairement la présence de bulles d'hélium de 2 à 3 nm de rayon. En ce qui concerne les échantillons implantés à 250°C, les examens par MET indiquent la présence de petits amas de défauts ponctuels (petites boucles de dislocation). Cependant, la population de petites boucles ne contribue que de façon marginale à l'intensité diffusée, qui est principalement due à une forte densité de bulles d'hélium de 1 nm environ de rayon. Les distributions de taille de particules obtenues par DNPA ainsi que les caractérisations par MET sont présentées sur la Figure 17.

L'analyse des contrastes dans les intensités diffusées en DNPA, à travers le rapport A, a permis, connaissant déjà la nature chimique des objets diffusants, de déterminer le volume atomique dans les bulles. Ainsi, nous avons montré que la pression à l'intérieur des bulles est plus faible dans les échantillons implantés à haute température, c'est-à-dire pour les tailles de bulles plus grandes. En outre, la pression dans les bulles est proche de la pression d'équilibre thermodynamique (équilibre entre la pression à l'intérieur des bulles et la tension de surface).

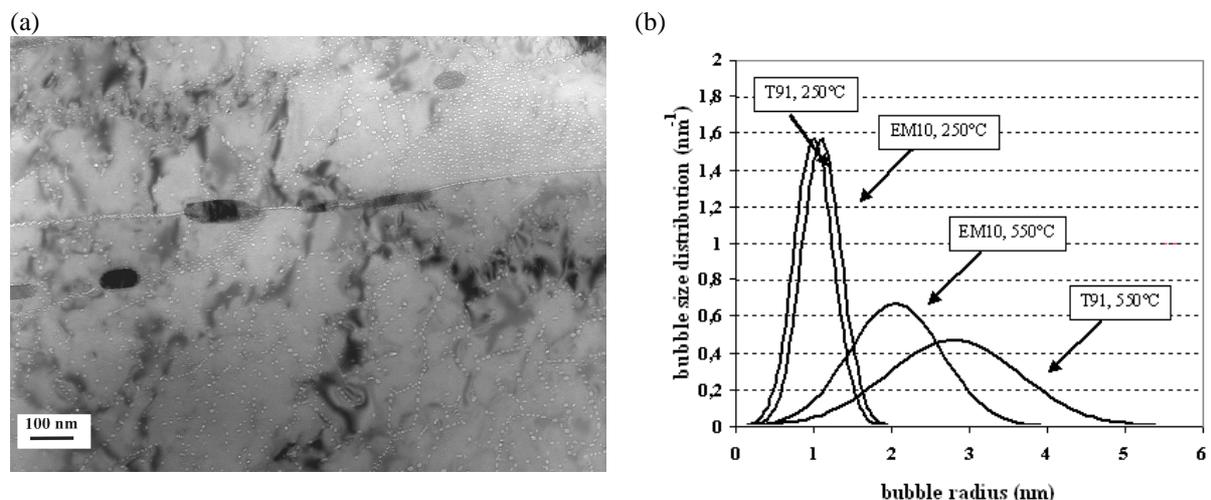


Figure 17 : Micrographie obtenue par MET sur l'acier EM10 implanté à 550°C révélant la répartition des bulles d'hélium (a). Distributions de tailles de bulles dans les échantillons implantés déterminées par DNPA (b).

Les résultats des essais mécaniques ont montré que l'implantation à 250°C provoque dans les deux matériaux EM10 et T91 un durcissement et une fragilisation très importants (rupture fragile de type intergranulaire), alors que la fragilisation est beaucoup plus modérée après implantation à 550°C. La caractérisation par DNPA couplée aux examens en MET, a permis de proposer un mécanisme pour rendre compte du mode de rupture observé à basse température: la forte densité de petites bulles détectée par les expériences de DNPA est à l'origine du durcissement très prononcé des matériaux implantés à 250°C. Ce durcissement, associé à la diminution de l'énergie de cohésion des joints de grain liée à la présence d'hélium, induit une rupture intergranulaire fragile.

Ce travail a été complété très récemment, par une étude sur des échantillons irradiés au sein de la cible de spallation solide du Paul Scherrer Institut (PSI, Suisse), c'est-à-dire dans des conditions d'irradiation représentatives de celles des matériaux de structure de futures cibles de spallation à métal liquide. Des essais de traction sur éprouvettes en acier martensitique 9Cr-1Mo (acier EM10) ont mis en évidence une fragilisation importante (rupture dans le domaine élastique) des échantillons les plus irradiés (environ 20 dpa et une teneur accumulée d'hélium de 0,2 % atomique pour une température d'irradiation proche de 350°C). Des mesures de DNPA ont été réalisées (non encore exploitées) pour analyser la microstructure et comparer les mécanismes de fragilisation par l'hélium entre les expériences d'implantation et les irradiations en spectre de spallation.

Remarque: Les expériences de DNPA sur ce type de matériau irradié sont très délicates du fait de l'activité des échantillons. Afin de minimiser le volume de matière à manipuler, nous avons adopté la géométrie des échantillons MET (disques de diamètre 3mm et de 100µm d'épaisseur). Les mesures de DNPA sont alors longues et délicates du fait de la faiblesse du signal diffusé (importance des bruits de fond).

En résumé, la combinaison des observations en MET permettant de localiser la précipitation (intragranulaire, joints de grains, interfaces carbure matrice, ...) dans les aciers implantés à haute température, avec la description des distributions de tailles de bulles d'hélium permet d'expliquer l'évolution du comportement mécanique de ces matériaux. Il reste à vérifier si ces résultats sont représentatifs d'une irradiation en spectre à spallation.

II.6 Conclusions

Nous avons montré les capacités de la technique de diffusion de neutrons aux petits angles, sous champ magnétique saturant, pour l'analyse de la précipitation de différentes phases à l'échelle nanométrique dans des aciers ferromagnétiques martensitiques. En utilisant la complémentarité de la Microscopie Electronique en Transmission, les intensités diffusées en DNPA mesurées sur ces aciers peuvent être interprétées en séparant les contributions des différentes phases en présence. Ainsi, la formation de particules de phase α' , d'amas de défauts sous irradiation ou de bulles d'hélium de taille nanométrique est détectée dès les premiers stades de la précipitation. Le signal mesuré en DNPA étant très sensible à l'évolution de cette précipitation au cours du vieillissement, toute variation microstructurale de la population d'amas (taille, composition chimique ou fraction volumique) sera détectée.

En résumé, la DNPA appliquée à des matériaux industriels complexes permet, en poussant les interprétations des données au maximum de leurs possibilités, de fournir des informations uniques sur les évolutions de précipitations très fines mais qui peuvent avoir des répercussions importantes sur les propriétés mécaniques des matériaux quel que soit leur état microstructural (bruts de trempe, vieillis thermiquement ou irradiés). A présent, cette technique fait partie du panel d'expériences identifiées pour étudier des matériaux d'intérêt nucléaire, que ce soit pour mettre au point la phase d'élaboration ou pour identifier les mécanismes de vieillissement.

III Matériaux nanostructurés obtenus par mécanosynthèse

Depuis une trentaine d'années, les matériaux nanostructurés (ou nanomatériaux) connaissent un intérêt grandissant, en raison des propriétés physico-chimiques particulières que leur confèrent la taille nanométrique des cristallites et l'important volume d'interfaces (jusqu'à 50 %). En parallèle, de nouveaux procédés de synthèse tels que le broyage à haute énergie ont été développés pour optimiser l'élaboration de ces matériaux. La mécanosynthèse ou broyage à haute énergie, permet d'élaborer directement à l'état cristallin des solutions solides hors d'équilibre. En métallurgie, cette technique a surtout permis la production de matrices métalliques renforcées par des nanoparticules (insertion d'oxydes dans les superalliages, Benjamin 1970) pour en améliorer les propriétés mécaniques. Puis cette technique a été étendue à la fabrication de nanomatériaux, dont la taille des grains se situe entre 1 et 100 nm et dont la microstructure est impossible à obtenir par les voies classiques d'élaboration. En effet, le broyage à haute énergie offre la possibilité d'amorphiser des alliages, d'obtenir des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique, des alliages métalliques désordonnés,...

Dans ce domaine de recherche, je me suis impliquée dans deux grandes études :

- une étude fondamentale menée en collaboration avec L. Chaffron (SRMP, CEA/Saclay) spécialiste en mécanosynthèse, sur le composé $\text{Cu}_{80}(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_{20}$ qui présente des propriétés de magnétorésistance géante. Cette thématique a constitué le travail de thèse de S. Galdéano (soutenu en décembre 2001) que j'ai dirigée au LLB. L'objectif de cette étude était de comprendre l'influence des conditions de broyage (température et intensité) sur la nanostructure obtenue dans le composé $\text{Cu}_{80}(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_{20}$.

- la mise au point de nouvelles nuances d'aciers nano-renforcés, pour des applications nucléaires à hautes températures. C'est en partie grâce à l'expérience acquise lors de l'étude précédente sur des systèmes broyés, que la DNPA a été intégrée aux programmes de recherche du CEA concernant les aciers ODS (Oxide Distribution Strengthening). Cette thématique, démarrée il y a 4 ans environ, prend de plus en plus d'ampleur avec les besoins de l'industrie nucléaire. Elle fait l'objet de collaborations avec le SRMA (Y. de Carlan, P. Ollier, A. Alamo) et le SRMP (L. Chaffron, F. Legendre) du CEA Saclay.

III.1 Le système $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ à magnétorésistance géante : analyse d'une solution solide...

Sous l'action de chocs répétés, les solides broyés peuvent développer une structure d'équilibre métastable dépendant, outre de la composition du matériau, de la température et de l'intensité de la sollicitation. Appliqué aux matériaux magnétiques, le broyage à haute énergie permet l'élaboration de matériaux constitués de très fines particules magnétiques (de l'ordre du nanomètre) insérées dans une matrice non magnétique nanométrique (cristallites de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). Ce type de nanostructure confère au matériau des propriétés de magnétorésistance géante.

La magnétorésistance géante (MRG), découverte dans les multicouches magnétiques, a été ultérieurement observée dans des matériaux magnétiques hétérogènes, tels que le composé $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ constitué de nano-particules de cobalt réparties au sein d'une matrice de cuivre (Berkowitz *et al.*, 1992; Xiao *et al.*, 1992). Il a été montré que cette MRG, due à la diffusion dépendante du spin des électrons de conduction par les interfaces entre les deux phases, dépend de la taille des particules et de la distance entre elles (Xiong *et al.*, 1992).

Le broyage à haute énergie permet de stabiliser, au bout d'un certain temps de broyage, un état stationnaire comprenant des phases métastables dont la microstructure est caractérisée par une taille de grains nanométrique et la présence de nombreux défauts. Cet état stationnaire résulte de la compétition de deux mécanismes : d'une part, le cisaillement des grains induit par les collisions des billes avec la poudre, l'énergie apportée par le broyage étant partiellement stockée sous forme de défauts cristallins

(lacunes, dislocations); d'autre part, la restauration thermique entre deux chocs, d'autant plus efficace que la température de broyage est élevée. Plus l'intensité de broyage augmente, plus l'état stationnaire s'éloigne de son état d'équilibre thermodynamique sous l'effet des chocs balistiques, et plus la température de broyage augmente, plus l'état stationnaire tend vers son état d'équilibre thermodynamique. On assiste donc à une compétition entre ces deux paramètres pendant le broyage.

La durée de broyage pour atteindre cet état stationnaire et la micro(nano)structure correspondante dépendent des deux paramètres : la température (T_B) et l'intensité effective (I_B) de broyage dont la définition dépend de la cinématique du broyeur. Dans le cas d'un broyeur à vibrations verticales, cette dernière est définie comme la quantité de mouvement transmise à l'unité de masse de poudre par unité de temps : $I_B = f V_{\max} m_b / M_p$, où f est la fréquence d'impact, V_{\max} la vitesse maximale de la bille, m_b et M_p les masses respectives de la bille et de la poudre (Chen *et al.*, 1993).

La synthèse du composé $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ nécessite deux étapes. Dans un premier temps, deux solutions solides (métastables) fortement sursaturées de composition $Cu_{88}Fe_{12}$ et $Cu_{72}Co_{28}$ sont élaborées par broyage à haute énergie à partir de poudres élémentaires d'éléments non miscibles (Cu+Fe et Cu+Co). Puis la deuxième étape consiste à réaliser un co-broyage, supposé réactif, de ces deux systèmes binaires, afin d'engendrer la formation de très fines particules, stables thermodynamiquement, de stoechiométrie $Fe_{30}Co_{70}$.

La finalité de l'étude était de comprendre les corrélations existant entre la répartition spatiale des atomes magnétiques dans la matrice de cuivre et les conditions de broyage, ainsi que ses conséquences sur l'évolution de la précipitation sous recuit post-broyage. L'association de plusieurs techniques expérimentales de caractérisation a permis d'apporter une description précise, à la fois de la matrice et des particules magnétiques : la diffraction de neutrons, qui permet de séparer les contributions des trois éléments, Cu, Co et Fe, voisins dans le tableau périodique, la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA), qui permet, par l'utilisation de la diffusion magnétique du neutron, de caractériser finement les petites particules ferromagnétiques, la magnétométrie, et l'absorption des rayons X (XANES et EXAFS).

III.1.1 Techniques expérimentales

Synthèse des matériaux

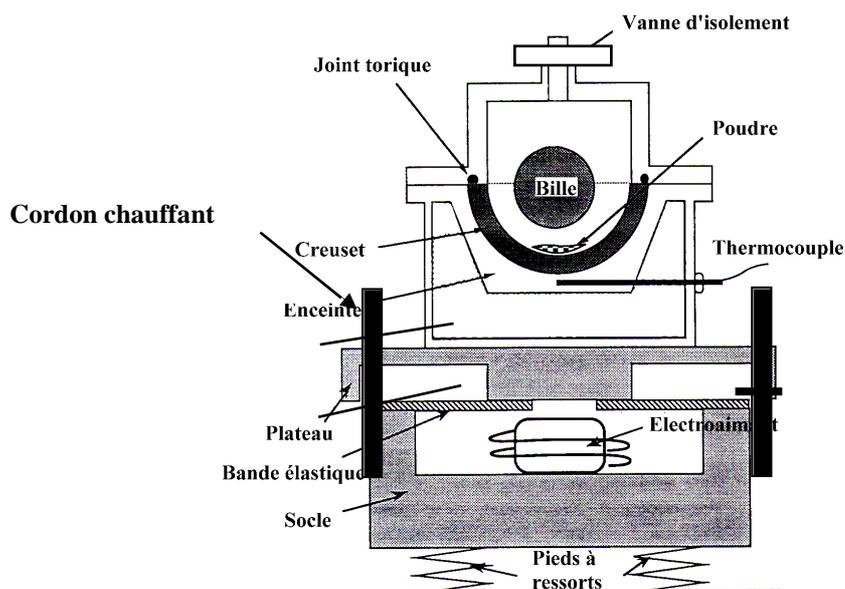


Figure 18 : Schéma du broyeur instrumenté Pulverisette 0 (P0)

Les expériences de broyage à haute énergie ont été effectuées dans un broyeur (Figure 18) à vibrations verticales instrumenté "Pulverisette 0" (Fritsch GmbH), où la température de broyage T_B peut varier entre 30 et 200°C, et l'intensité de broyage I_B entre 1000 et 4500 m/s² (Pochet *et al.* 1995) en faisant varier la masse de la bille de broyage (acier ou WC), la masse de la poudre ou encore l'amplitude de vibration de l'enceinte.

Le composé ternaire $Cu_{80}(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{20}$ a été élaboré par broyage d'un mélange de deux solutions solides sursaturées métastables, $Cu_{88}Fe_{12}$ et $Cu_{72}Co_{28}$, préparées préalablement par alliage mécanique (170 h à 30°C et 1000 m/s²) des poudres élémentaires. Une étude préliminaire a permis d'évaluer le temps nécessaire pour obtenir l'état stationnaire à une semaine de broyage à 30°C. Des recuits ultérieurs (15 min à 1 semaine, à 500°C sous vide) ont été effectués sur les matériaux bruts de broyage pour faire précipiter et évoluer les petites particules magnétiques d'alliage $Fe_{30}Co_{70}$ au sein de la matrice de cuivre.

Mesures physiques

Les spectres de diffraction de neutrons sur poudres ont été mesurés au Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA-CNRS, Saclay, France) sur G4.1 et 3T2, et l'analyse des données effectuée avec la collaboration de G. André et à l'aide du programme Fullprof. Ces expériences ont permis de suivre (i) les concentrations en fer et/ou en cobalt en solution solide dans le cuivre à partir du paramètre de maille de la matrice c.f.c., (ii) la nature et la fraction volumique des précipités, et (iii) la structure de défauts et la taille des cristallites à partir des profils des pics de Bragg.

Les expériences de DNPA ont été effectuées sur le spectromètre PAXY sous champ magnétique saturant de 2 Teslas. Tous les échantillons montrent un important signal de DNPA qui peut être dû à plusieurs types d'hétérogénéités structurales : fluctuations locales dans la répartition (Co,Fe)/Cu, nanoporosités, fluctuations d'aimantation,...

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID Cryogenic S600X en collaboration avec E. Vincent (SPEC, CEA). L'aimantation M est mesurée soit en fonction du champ magnétique à 5 ou à 300 K, soit en fonction de la température dans un champ magnétique de 50 G après refroidissement sous champ (FC) ou en champ nul (ZFC).

Les mesures d'absorption de rayons X ont été effectuées à température ambiante à LURE avec A. Traverse (Orsay, France), sur XAS13/D42 par détection des électrons Auger et secondaires émis après l'absorption. L'épaisseur sondée est de l'ordre de 100 nm. L'amplitude et la phase de référence pour l'analyse du signal d'EXAFS sont ceux d'une feuille de cobalt de structure hexagonale.

III.1.2 Résultats

Les systèmes binaires et le composé ternaire ont fait l'objet de caractérisations très fines et les conclusions qui ont été dégagées résultent de la complémentarité des différentes techniques. Par conséquent, nous ne détaillerons ni les mesures réalisées ni les traitements des données qui sont décrits précisément dans le manuscrit de Sophie Galdéano (Galdéano, 2001). Les résultats sont présentés de manière synthétique en dégageant les caractéristiques microstructurales de chacun des composés.

Structure fine des composés binaires $Cu_{88}Fe_{12}$ et $Cu_{72}Co_{28}$ bruts de broyage dans l'état stationnaire

D'après les observations en MEB, les poudres obtenues sont constituées d'agrégats de 500µm eux mêmes constitués de cristallites d'environ 20 à 30 nm (un exemple est donné sur la Figure 19).

Les deux composés binaires diffèrent sur deux points :

- $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ est un mélange de deux métaux de structure c.f.c. (cubique à faces centrées), alors que $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ est le mélange d'un métal c.f.c. avec un métal c.c. (cubique centré);

- la concentration de cobalt dans $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ est supérieure, et celle de fer dans $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ inférieure, à la concentration de percolation pour l'établissement d'un ordre magnétique à grande distance par interaction d'échange entre atomes premiers voisins ($2/12 = 0,166$ pour un métal c.f.c.).

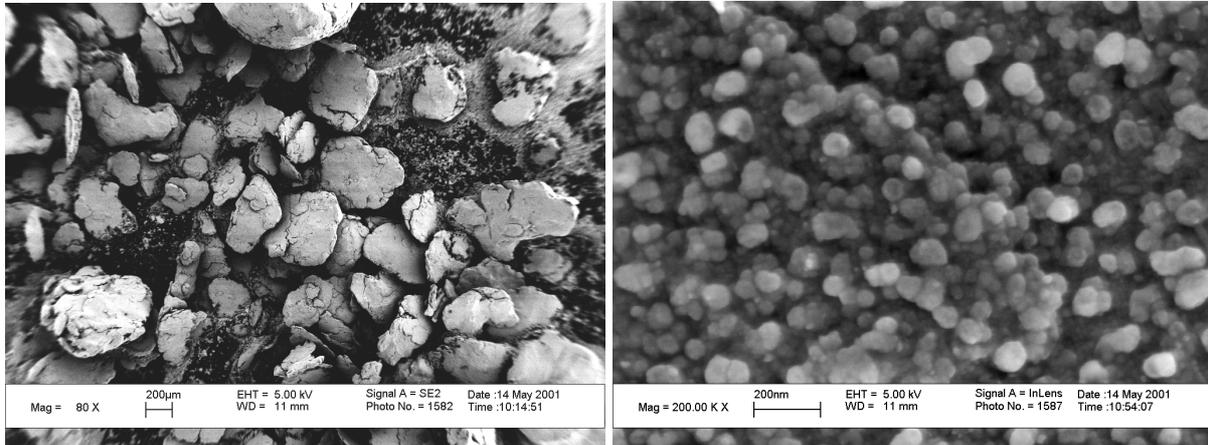


Figure 19 : Images obtenues avec un MEB à émission de champ sur un échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ brut de broyage (température ambiante, 1000 m/s^2). Les échelles sont respectivement de $200 \mu\text{m}$ et 200 nm sur les photographies de gauche et de droite.

L'analyse des résultats obtenus montre que les deux systèmes binaires dans l'état brut de broyage sont en première approximation monophasés, c'est-à-dire forment des solutions solides c.f.c. métastables. Néanmoins ils diffèrent du point de vue structural et magnétique en plusieurs aspects :

- Dans $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, les deux types d'atomes sont distribués au hasard sur les noeuds d'un réseau c.f.c. avec une coordinance de 12. L'alliage est plus compliqué du point de vue magnétique : la concentration de cobalt étant élevée, les atomes magnétiques Co percolent à travers le cristal *via* les interactions entre premiers voisins, et forment une "phase" ferromagnétique entourant des régions paramagnétiques. La différence entre la fraction ferromagnétique déduite des mesures d'aimantation (14% à 300 K) et celle déduite des courbes de DNPA sous champ magnétique ($\sim 0,4 \%$), provient de ce que cette dernière technique ne détecte que les fluctuations de densité d'aimantation à l'échelle nanométrique, par rapport à une valeur moyenne macroscopique.

- Au contraire, $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ est en dessous de la concentration critique de percolation, et, globalement, est paramagnétique à 300 K . Une proportion élevée ($\sim 8 \%$ sur 12%) des atomes de fer est en solution solide c.f.c. et forme un verre de spin de température de gel 39 K . L'alliage contient quelques amas ferromagnétiques riches en fer ($\sim \text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$). Les autres atomes de fer forment de très petits amas super-paramagnétiques, apparemment incohérents avec la matrice c.f.c. riche en cuivre (au vu des spectres de XANES et d'EXAFS au seuil du fer).

Nous avons étudié succinctement le système $\text{Cu}_{86}\text{Co}_{14}$ après broyage et nous avons ainsi vérifié que les systèmes **Cu-Fe et Cu-Co** présentent un comportement similaire sous broyage à concentration équivalent en atomes magnétiques.

Structure fine du composé ternaire $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{20}$ brut de broyage dans l'état stationnaire

Le composé ternaire $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{20}$ élaboré dans des conditions standard (broyé 4 jours à 300 K et 1000 m/s^2), est en première approximation monophasé c.f.c. avec des pics de diffraction élargis, comme les deux composés binaires bruts de broyage, avec une taille moyenne de cristallites (domaines de diffraction cohérents) de $24,5 \text{ nm}$, et une concentration élevée de fautes d'empilement.

L'analyse des mesures magnétiques montre qu'une large fraction des atomes magnétiques Fe et Co (environ 8 % sur 20 %) sont en solution solide dans la matrice de cuivre c.f.c. et forment un verre de spin, les autres atomes de Fe et Co formant des amas super-paramagnétiques avec une température de blocage d'environ 100 K.

Les expériences d'EXAFS montrent que les atomes de cobalt sont dans un environnement c.f.c. A cette étape de l'élaboration, les amas d'alliage cubique centré $Fe_{1-x}Co_x$ ne sont pas formés.

Influence des conditions de broyage sur l'état stationnaire brut de broyage

Comme discuté dans l'introduction, on prévoit que quand la température de broyage augmente, le système se rapproche de l'état d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire une augmentation de la précipitation de $Fe_{1-x}Co_x$ c.c. (pour le ternaire) dans la matrice de cuivre c.f.c. Inversement, quand l'intensité de broyage augmente, le système devrait s'éloigner de l'état d'équilibre et tendre vers une solution solide plus homogène.

Dans le cas du composé ternaire, la variation de l'intensité de broyage I_B dans le domaine accessible expérimentalement sur notre dispositif (1000 à 4500 m/s^2) n'a que peu d'effet. Par contre, la nanostructure du matériau est très sensible à la température de broyage T_B entre 30 et 200°C.

Dans les échantillons broyés à 200°C, il y a formation d'une seconde phase de structure c.c.: le composé intermétallique prévu $Fe_{30}Co_{70}$. La taille des particules de FeCo est 12 ± 5 nm, et leur fraction volumique totale entre 3 et 5 % selon l'intensité de broyage. La fraction ferromagnétique à 300K est trois fois plus importante. Les courbes $M(T)$ mesurées au chauffage dans les conditions FC et ZFC sont montrées sur la Figure 20 pour deux échantillons préparés par broyage dans des conditions différentes (1000 m/s^2 à 30 et 200°C). On observe que les courbes FC et ZFC diffèrent profondément au dessus de la température de blocage des amas superparamagnétiques pour $T_B = 200^\circ C$, alors qu'elles coïncident pratiquement pour $T_B = 30^\circ C$. Ceci suggère que dans le cas d'un broyage à 200°C, les échantillons contiennent de gros amas ferromagnétiques à température ambiante. D'autre part, la forme de la courbe ZFC est fortement modifiée, et pour les conditions de broyage 200°C - 1000 m/s^2 montre un seul maximum large vers 60 K. Cette décroissance de la température de blocage moyenne des particules superparamagnétiques quand on augmente la température de broyage T_B est en accord avec la diminution de leur taille.

A 200°C, la coprécipitation des atomes de cobalt et des atomes de fer pour former des particules d'alliage Fe-Co de structure cubique centrée est confirmée par les mesures EXAFS.

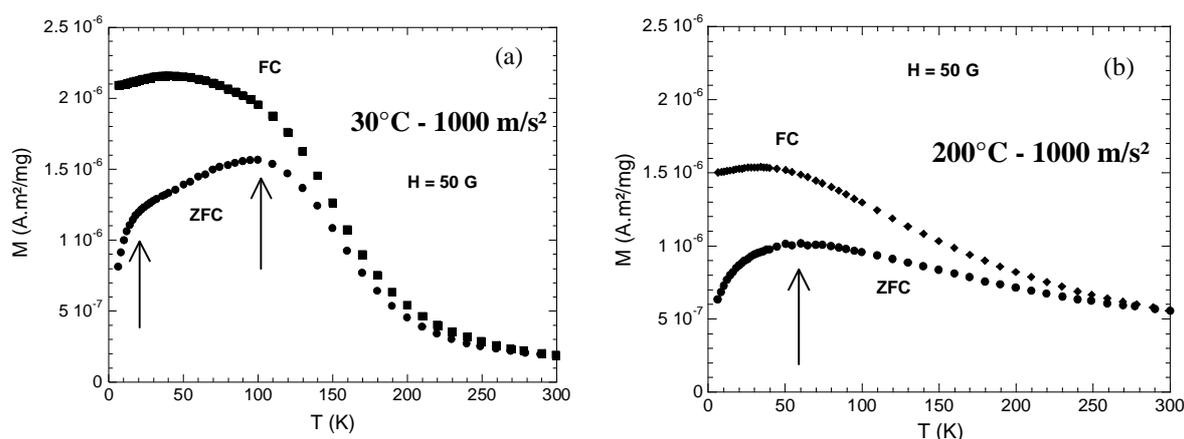


Figure 20 : Variation des courbes d'aimantation $M(T)$ mesur es sous 50 G, suivant les procédures FC et ZFC, sur des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{20}$ broy es dans différentes conditions : (a) $30^\circ C$, 1000 m/s^2 ; (b) $200^\circ C$, 1000 m/s^2 . Les maxima indiqu es par des flèches sur les courbes ZFC correspondent soit à la température de blocage des amas superparamagnétiques (103 K dans la figure (a) et 60 K dans la figure (b)), soit à la température de gel du verre de spin (19 K, figure (a)).

En résumé, l'intensité de broyage lors du co-broyage des composés binaires pré-broyés a un effet négligeable. En revanche, la température joue un rôle important dans l'état stationnaire en facilitant la précipitation du fer et du cobalt, sans effet notable sur la matrice. Un accroissement simultané de l'intensité et de la température de broyage, induisant une diffusion thermique facilitée par une densité accrue de défauts ponctuels, entraîne une accélération encore plus importante de la précipitation.

Evolution de la nanostructure du composé ternaire brut de broyage sous recuit thermique

Les résultats expérimentaux montrent que, quelles que soient les conditions de broyage, les atomes de fer et de cobalt (co-)précipitent très rapidement pendant les recuits sous forme de deux populations de tailles de particules : d'une part des grosses particules (20-30 nm) caractérisées par diffraction et DNPA, dont la taille augmente avec la durée de recuit, de stoechiométrie proche de celle attendue ($\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$), et qui proviennent vraisemblablement des germes déjà présents dans l'état brut de broyage; d'autre part des petites particules (~ 3 nm) observées et caractérisées uniquement par DNPA, qui proviennent de la formation de nouveaux germes, et dont la fraction volumique est reportée sur la Figure 21(a) en fonction de la durée des recuits. Sur la Figure 21(b), sont reportées la somme des fractions volumiques déduites par diffraction et par DNPA.

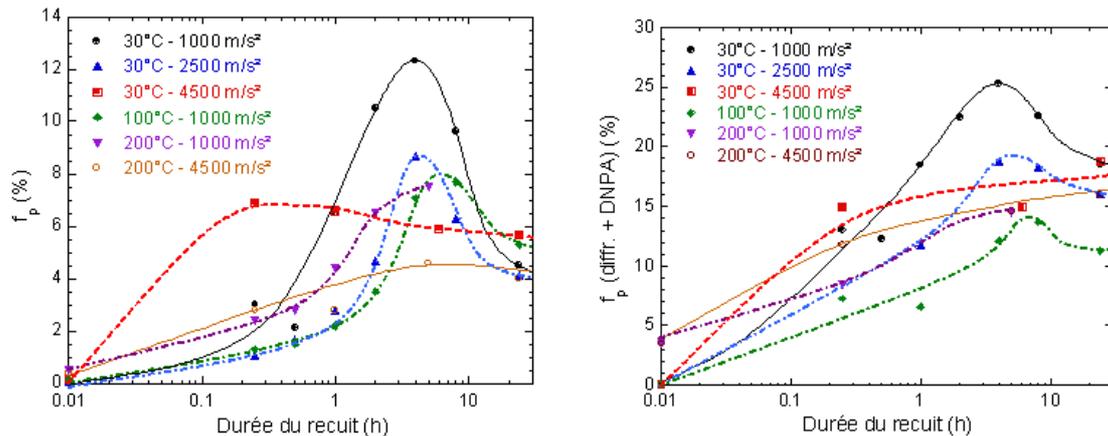


Figure 21 : Evolution, en fonction du temps de recuit à 500°C, de la fraction volumique des petites particules ferromagnétiques déduites des expériences de DNPA seules (figure de gauche) et additionnées à celles déduites des expériences de diffraction qui détectent les grosses particules réalisées sur les échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyés dans différentes conditions.

La cinétique de précipitation des particules magnétiques est fortement dépendante des conditions de broyage : lorsque l'intensité augmente, la précipitation est accélérée dans les premiers stades du recuit (Figure 21). Cette accélération peut être due, d'une part, à une fraction de défauts plus importante après broyage, favorisant la mobilité atomique au tout début du recuit, d'autre part, à une densité de sites de précipitation hétérogène plus élevée.

En revanche, un accroissement de la température de broyage entraîne un ralentissement de la précipitation, visible sur la fraction de grosses particules caractérisées par diffraction. Ce phénomène peut être expliqué par un taux de germination beaucoup plus important après le co-broyage (germes superparamagnétiques non observables par DNPA), qui induirait alors une cinétique de coalescence durant le recuit.

Evolution du composé ternaire réalisé en une seule étape

Les résultats obtenus par co-broyage des systèmes $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ n'ont pas montré clairement l'aspect réactif de la méthode : en effet, une fraction relativement importante d'atomes de fer et de cobalt est en solution solide dans la matrice, et les particules formées n'ont majoritairement pas la stœchiométrie attendue. Pour comprendre l'effet des deux étapes de broyage, un échantillon de composition $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$, préparé en une seule étape à partir des trois poudres élémentaires de cuivre, de fer et de cobalt, a été étudié. Il a été broyé dans les conditions standard pendant deux semaines, durée correspondant à la somme des durées des deux étapes conventionnelles.

En fait, l'état stationnaire obtenu après broyage du composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ élaboré en une seule étape présente peu de différences avec celui obtenu en deux étapes. Le nombre d'atomes en solution solide est légèrement plus élevé et la taille des particules superparamagnétiques formées est un peu plus faible. Ultérieurement, sous recuit à 500°C , seule la DNPA a révélé une différence entre les deux type de préparation : la précipitation des petites particules ferromagnétiques est légèrement accélérée lorsque le broyage a lieu en une seule étape.

Nous pouvons conclure que dans les conditions standard de broyage, l'état initial avant le co-broyage (poudres élémentaires ou alliages binaires pré-broyés) joue un rôle peu important sur l'état stationnaire du composé ternaire obtenu et donc sur la précipitation ultérieure. Ce phénomène est évidemment à vérifier pour les conditions de broyage plus extrêmes.

III.1.3 Conclusions

Ce travail avait pour but de déterminer le plus précisément possible les nanostructures des composés obtenus après broyage. En particulier nous avons dû déployer un grand nombre d'expériences complémentaires pour décrire au mieux la répartition (en solution solide et/ou sous forme de précipités) des atomes magnétiques dans la matrice riche en cuivre. Par exemple, la diffraction neutronique sur poudre utilisée seule peut inciter à conclure à l'existence d'une solution solide lorsque les raies d'une unique structure c.f.c. sont présentes, alors que des particules superparamagnétiques, caractérisables par mesures d'aimantation, sont également présentes. De même, les mesures d'aimantation utilisées seules permettent difficilement de distinguer entre ferromagnétisme homogène ou de précipités : des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles sous champ magnétique sont alors nécessaires.

Par ce travail, nous avons montré que la microstructure est bien plus complexe qu'il n'est en général pensé. Nous avons en effet mis en évidence des hétérogénéités structurales à l'échelle nanométrique. Après broyage, la matrice, dans les trois types de composés étudiés, est constituée de cristallites d'une taille de l'ordre de 20 à 30 nm, contenant des microdéformations et une densité importante de fautes d'empilement que nous avons évaluées en diffraction des neutrons.

Concernant la répartition des atomes magnétiques non miscibles dans le cuivre, après un broyage dans les conditions "standard" (température ambiante, 1000 m/s^2), la majeure partie d'entre eux (2/3 dans les composés binaires, 2/5 dans le ternaire) est en solution solide dans la matrice. Nous avons démontré l'existence de particules superparamagnétiques (représentant 1/3 des atomes dans les composés binaires, 1/2 des atomes dans le ternaire) de structure c.f.c.

Cette étude a ouvert des perspectives pour affiner la compréhension des corrélations entre les conditions de broyage et la nanostructure obtenue. Dans un premier temps, il faudrait étudier l'impact de conditions plus extrêmes pour accentuer les effets et vérifier la non-dépendance de l'état initial sur la nanostructure de l'état stationnaire obtenu, après broyage. Concernant, les techniques expérimentales mises en œuvre, il serait enrichissant d'utiliser l'effet Mössbauer pour affiner encore la caractérisation de la structure et du magnétisme local à l'échelle de la coordination atomique.

Enfin, la perspective finale est de corrélérer les variations de la nanostructure obtenues par les différents broyages et recuits avec les propriétés de magnéto-résistance.

III.2 Alliages renforcés par dispersion d'oxydes ODS (Oxide Dispersion Strengthened Alloys)

Dans le cadre des applications nucléaires, certains constituants comme les gaines de combustible dans les réacteurs à neutrons rapides (RNR) ou les premières parois des réacteurs à fusion nécessitent des matériaux présentant une excellente résistance au gonflement sous irradiation ainsi qu'une grande stabilité des propriétés mécaniques à haute température. Dans les RNR, les aciers austénitiques utilisés supportent une dose limite d'irradiation d'environ 150 dpa, au-delà le gonflement est trop important. Pour augmenter la durée de vie de ces constituants, les aciers ferritiques ou martensitiques sont envisagés car la structure cubique centrée de la matrice (base Fe 9-14%Cr) leur confère une excellente résistance au gonflement et au fluage sous irradiation. En revanche, il est impératif d'améliorer leurs propriétés mécaniques à hautes températures. La voie la plus prometteuse consiste à renforcer la matrice par une fine dispersion de particules qui restent stables même à haute température (1400°C). L'insertion d'une dispersion de fines particules d'oxydes réfractaires stables en température augmente la résistance des matériaux en piégeant les dislocations. Ce procédé est connu depuis le début du siècle dernier mais il a évolué avec la mise au point de techniques d'élaboration. A partir de 1970, la mécanosynthèse a été utilisée pour fabriquer des alliages ODS base Nickel puis base Fer (Benjamin, 1970). Néanmoins, l'élaboration de ces alliages est délicate. Elle nécessite de partir d'un alliage maître que l'on atomise pour former une poudre avec une granulométrie allant jusqu'à environ 150 microns. Lors de l'étape suivante de mécanosynthèse cette première poudre est co-broyée avec une poudre d' Y_2O_3 , par exemple. Le co-broyage doit être très énergétique pour aller jusqu'à dissoudre l'oxyde qui lors de la phase ultérieure de consolidation va re-précipiter avec une stoechiométrie parfois différente et sous forme de nano-clusters. Cette étape de co-broyage impose à l'échelle industrielle des temps de broyage de plusieurs jours, sous atmosphère contrôlée et parfois même sous hydrogène. Suite au broyage, des étapes de consolidation par divers procédés tels que l'extrusion à chaud ou la Compression Isostatique à Chaud (CIC) et de mise en forme sont nécessaires.

Actuellement, seulement quelques aciers ODS sont produits à l'échelle industrielle. Les plus connus sont le MA956 et le MA957 (Fe-14%Cr) (produit par l'industriel IncoAlloy), le PM2000 (Fe-20%Cr) élaboré par Plansee. Cette première génération d'alliage présentant une distribution d'oxydes assez hétérogène, est très coûteuse à produire. Par conséquent, les utilisations industrielles de ces matériaux restent des niches technologiques dont les principales sont l'armement et certaines pièces de turbines. Depuis quelques années, l'amélioration de ces alliages ODS est devenue un axe important de recherche au niveau international. De nouveaux alliages expérimentaux apparaissent présentant des propriétés themomécaniques (tenue au fluage) très supérieures aux aciers conventionnels (Figure 22). Le plus remarquable est l'acier ferritique 12YWT (Fe-12Cr-3W-0.4Ti + 0.25 % Y_2O_3) produit par NCF Steels au Japon.

Plusieurs études ont été démarrées en parallèle avec comme principaux objectifs de mettre au point des nuances d'aciers ODS martensitiques (base Fe9%Cr) ou ferritiques base (Fe12%Cr) présentant des propriétés mécaniques au moins équivalentes au 12YWT.

Dans ces démarches, j'ai largement contribué aux études menées d'une part par le SRMA (Y. de Carlan, A. Alamo) qui ont consisté dans un premier temps à caractériser les microstructures des aciers industriels et des alliages expérimentaux et à corrélérer la dispersion des oxydes avec les propriétés mécaniques ou les conditions d'élaboration. Nous avons aussi étudié la tenue d'un ODS sous irradiation. Je présenterai ici une synthèse de ces travaux. En parallèle, avec L. Chaffron et F. Legendre du SRMP, une étude plus fondamentale de l'étape du broyage est entreprise depuis quelques années afin de montrer l'existence et l'intérêt d'un broyage "réactif", qui consiste à introduire les nano-oxydes en partant d'autres composés que l'oxyde d'yttrium, sur la nanodispersion.

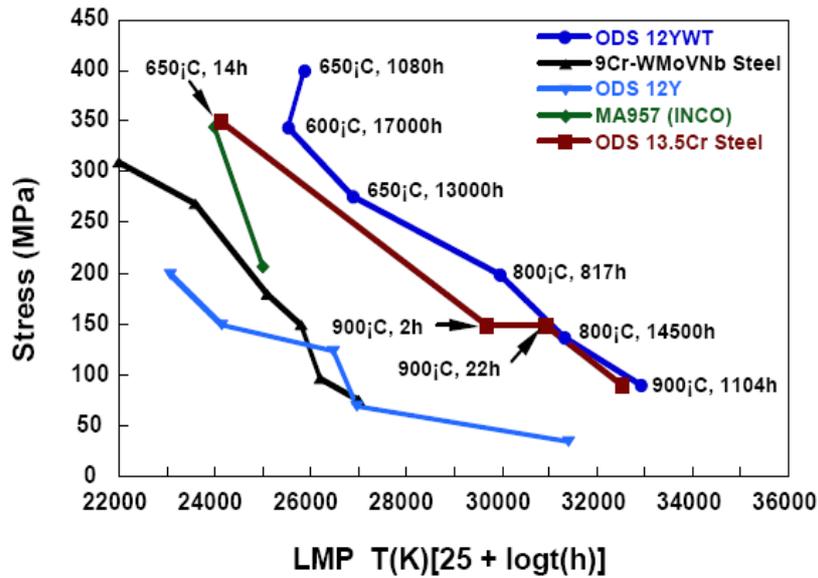


Figure 22 : Résistance au fluage : Contrainte de rupture en fonction des paramètres de Larson-Miller pour divers alliages ODS ferritiques ou martensitiques renforcés.

III.2.1 Caractérisations par DNPA de nuances expérimentales et industrielles consolidés

Afin de comprendre les disparités de comportement mécanique entre les différents alliages ODS ferritiques, des mesures de DNPA sous champ magnétique ont été réalisées sur un certain nombre d'alliages industriels (MA957, PM2000) et expérimentaux (EM10 / EM10+Ti + Y₂O₃, Eurofer ODS, CM2).

L'intensité diffusée en DNPA montre l'existence de particules nanométriques dans tous les alliages mais la répartition de la fraction volumique précipitée varie fortement entre les matériaux. Le rapport A mesuré correspond à celui attendu pour des oxydes de type Y₂O₃ ou (YTi)₂O₃ dans le cas des alliages dopés en titane.

Les mesures obtenues sur les nuances expérimentales EM10 renforcées (Tableau 4) sont en bon accord avec les caractérisations réalisées en MET dans le cadre de la thèse de V. Lambard (1998). Les rapports A sont compatibles avec les compositions chimiques déduites des observations en MET.

Globalement, ces matériaux présentent des dispersions bimodales d'oxydes centrées sur des rayons de 5 nm et 2 nm. Les deux techniques sont en bon accord en ce qui concerne les gros oxydes mais la DNPA est plus appropriée pour quantifier les petites particules.

	DNPA		MET (V. Lambard)	
	D _m (nm)	F _p (%)	D _m (nm)	F _p (%)
EM10 + Y ₂ O ₃ +Ti	9.2	0.5	6	0.5
	4.0	0.7		
EM10 + Y ₂ O ₃	10.2	0.68	15	0.5
	4.5	0.28		

Tableau 4 : Caractérisation des oxydes (diamètre et fraction volumique) par DNPA et MET

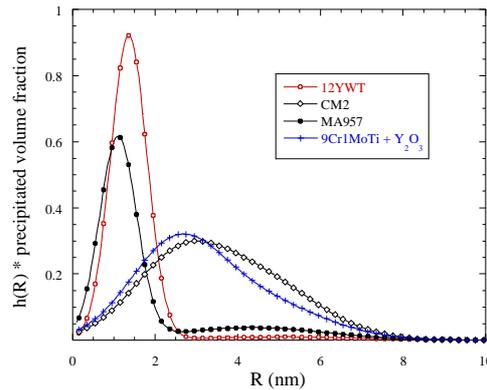


Figure 23 : distribution des oxydes Y₂O₃ déterminée par DNPA dans des alliages ODS consolidés

L'alliage ferritique 12YWT qui présente des propriétés de fluage exceptionnelles, contient la distribution la plus fine et la plus homogène de particules d'oxydes. En effet, la quasi-totalité de l'Y₂O₃ est sous forme de précipités de 1 nm de rayon. Dans le MA957, la fraction volumique de particules de 1 nm est plus faible, le reste étant sous forme de plus gros oxydes de 5 nm. Le matériau le plus faiblement chargé en Cr (9Cr1MoTi+ Y₂O₃), présente une distribution très large de précipités à l'origine de ses moins bonnes propriétés de fluage. Suite à ces travaux, il est très clair que les propriétés de fluage sont d'autant meilleures que la taille des oxydes est fine et homogène. Pour comprendre l'origine d'une telle microstructure et pouvoir la reproduire de nombreuses études ont été lancées pour évaluer l'influence des conditions de broyage et des traitements de consolidation sur la dispersion finale.

III.2.2 Etude des conditions d'élaboration

Une étude a été lancée sur un alliage ferritique de composition Fe-14Cr-2W + 0,3Ti + 0,3Y₂O₃ pour tester d'une part le broyeur utilisé (planétaire RETSCH ou vibratoire SPEX) sur la mise en solution des constituants de la nuance, et d'autre part l'influence de la nature chimique sous laquelle l'Yttrium est introduit (poudre d'Y₂O₃ ou poudre d'intermétallique riche Fe₂Y). Dans un second temps, la cinétique de précipitation, de l'oxyde mixte (YTi)₂O₃ dans la poudre a été étudiée lors de traitements thermiques. Le but de cette étude est de déterminer des courbes TTP (Temps, Température, Précipitation) pour ces phases et proposer, grâce aux résultats obtenus, d'éventuelles optimisations de la gamme de consolidation des ODS.

Les premiers résultats obtenus montrent que la taille des oxydes après broyage est plus importante dans le cas du broyeur planétaire. La fraction volumique des oxydes de taille nanométrique est plus importante si les oxydes d'yttrium ont été introduits par un mélange des composés intermétalliques Fe₂O₃ et Fe₂Y que dans le cas d'une poudre micrométrique de Y₂O₃.

Dans le cadre d'une collaboration avec S. Ukaï (Nuclear Fuel Research Group, Ibaraki, Japon), une fine distribution d'oxydes avait été également obtenue en introduisant un mélange de Fe₂O₃ et Fe₂Y dans une poudre de type Fe9%Cr0.2Ti. Ces petits oxydes peuvent résulter d'une nouvelle nano précipitation ou de résidus des composés initiaux broyés. Après un traitement thermique de 1 heure à 850°C et à 1100°C, les expériences de DNPA montrent une nouvelle population de nano-oxydes avec un rapport A légèrement différent de celui mesuré dans l'état brut de broyage (Figure 24). Ces résultats prouvent que la mécanosynthèse a produit une solution solide partielle sursaturée en yttrium, titane et oxygène à partir de laquelle une nouvelle précipitation peut être induite lors du traitement de consolidation. Après 1h à 1100°C, la distribution des oxydes est très proche de celle observée dans le matériau 12YWT.

Suite à ces résultats très prometteurs, l'objectif est maintenant d'approfondir la synthèse de matériaux renforcés par dispersion d'oxydes et de vérifier l'apport du broyage et l'effet des traitements thermiques sur la stabilité des phases formées qui permettront de simuler les étapes de densification des poudres broyées. Il faut comprendre la nature et l'origine des particules formées lors du broyage. Est-ce une germination lors du broyage, ou des fragments de particules issus de la phase de fracture-mélange induite par le procédé ? Comment varie la répartition des atomes d'yttrium (partiellement en solution solide et sous forme de nano particules) avec les conditions de broyage?

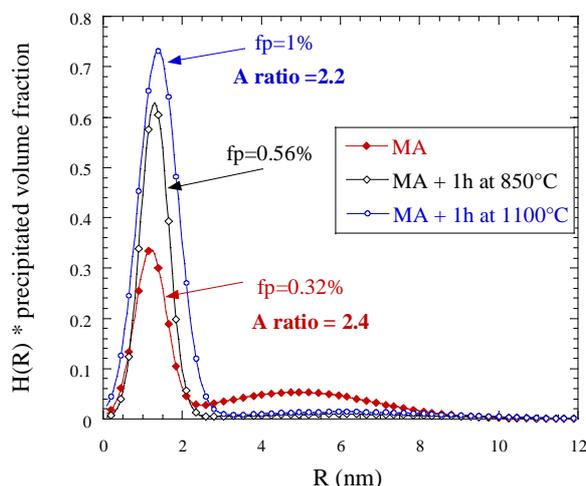


Figure 24: Distribution de taille des oxydes Y_2O_3 obtenue après broyage à partir d'un mélange des composés intermétalliques Fe_2O_3 et Fe_2Y (MA) puis évolution des oxydes sous traitement thermique.

III.2.3 Stabilité sous irradiation d'un acier ODS

I. Monnet (1998) avait observé dans un alliage ODS Fe13Cr-1.5MoTiO2-Y2O3 après une irradiation à très forte dose 60 dpa, la dissolution des oxydes de taille d'environ 20nm. Ce phénomène a été de nouveau mentionné par Dubuisson *et al.* (1999) et I. Monnet *et al.* (2004).

Suite à ces travaux, nous avons caractérisé l'alliage MA957 (12.6% Cr) après des irradiations neutroniques de 2 et 5.5 dpa réalisées dans le réacteur Osiris à 325°C dans les mêmes conditions que les aciers étudiés dans la première partie de ce manuscrit.

Les observations en MET après 2 dpa ont montré la présence de "black dots", de boucles de dislocations et d'oxydes de titane et d'yttrium sans aucune trace de dissolution (Figure 25 a).

Les mesures de DNPA montrent un fort signal à petits angles ($q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$) imputables aux oxydes d'après le rapport A et les études antérieures réalisées sur ce matériau. Après les irradiations, cette partie du signal n'a pas évolué par rapport à l'état non irradié (Figure 25b). Ceci montre que les gros oxydes n'ont pas évolué de façon significative sous irradiation à 325°C jusqu'à 5.5 dpa. Aucune dissolution n'a été constatée. Ce résultat concorde avec ceux de Akasaka *et al.* (2004) qui ont constaté la stabilité des oxydes dans des alliages ODS Fe-9-12%Cr irradiés entre 600 et 774K jusqu'à des doses de 15 dpa.

Les expériences de DNPA mettent, néanmoins, en évidence après irradiation, l'apparition d'une forte intensité diffusée à grands angles, présentant un pic d'interférence. Le rapport A étant égal à 2 ± 0.1 , et étant donnée la teneur initiale élevée en chrome de l'alliage, il s'agit donc de particules de phase α' . Après 2 dpa, la fraction volumique précipitée est de 2.9% et le rayon moyen est de 1.2 nm. Ces paramètres augmentent respectivement jusqu'à 3.3% et 1.6 nm après 5.5 dpa.

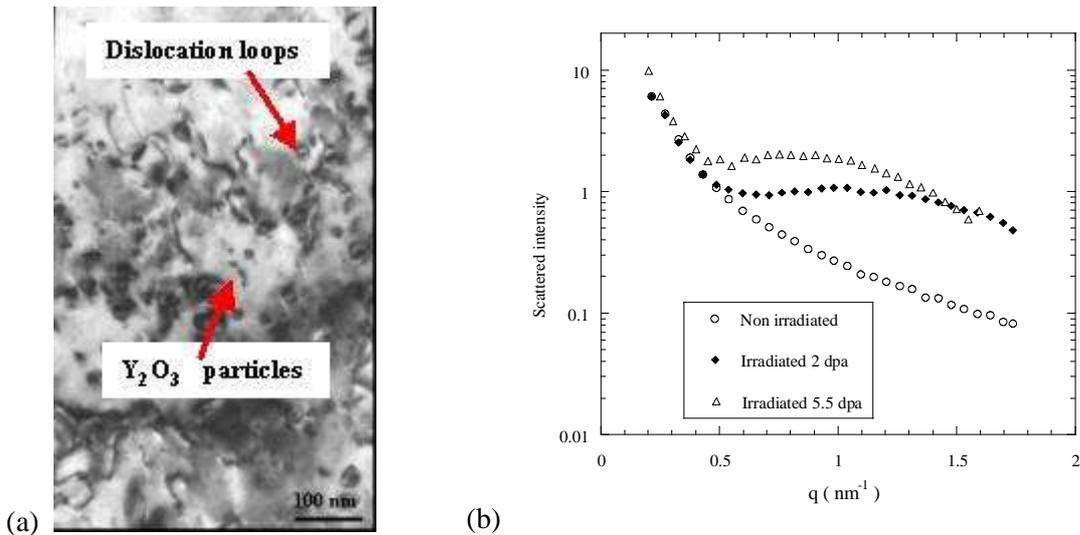


Figure 25: Alliage MA957: (a) Observation en MET après une irradiation de 2 dpa à 325°C; (b) Intensités diffusées perpendiculairement au champ magnétique mesurées sur des échantillons irradiés 2 et 5.5 dpa à 325°C. Comparaison avec l'état non irradié.

IV Etude microstructurales par DNPA : Conclusions et perspectives

La première partie de ce manuscrit a été dédiée aux études des évolutions microstructurales dans les systèmes métalliques par la technique de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles. Ces études représentent environ la moitié de mon activité scientifique au LLB. Depuis plus de 10 ans, je mets ma compétence au service des équipes extérieures désireuses d'utiliser cette technique dans le domaine de la métallurgie. En parallèle, j'ai développé des thématiques de recherche en collaboration avec des équipes extérieures. L'ensemble des études que j'ai ainsi menées au LLB a permis de démontrer l'apport de la technique de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles en métallurgie. En particulier, les expériences réalisées sous champ magnétique dans le cas de systèmes ferromagnétiques apportent une description à l'échelle nanométrique des évolutions microstructurales dans des matériaux présentant déjà une microstructure complexe.

Ainsi, dans les aciers martensitiques, mon travail a permis d'une part de préciser les limites de solubilité du chrome dans le fer et ainsi de mieux cerner la démixtion α - α' de la ferrite. D'autre part il a montré que la précipitation de la phase α' sous irradiation est *a priori* régie par un simple mécanisme de précipitation accélérée. Nous avons aussi montré que l'irradiation engendre la formation d'amas de défauts lacunaires qui représentent la contribution la plus importante au durcissement. De même, les premiers stades de la précipitation des bulles d'hélium ou des oxydes Y₂O₃ dans ces mêmes aciers ont été parfaitement caractérisés et des corrélations avec les propriétés mécaniques ont été établies. Ces résultats sont fondamentaux pour prédire les comportements des matériaux en service et modéliser leurs évolutions microstructurales et mécaniques.

Dans le domaine de la mécanosynthèse, ce type de mesures est incontestablement indispensable pour vérifier l'existence de nano-objets après un broyage. Nous avons démontré dans les systèmes CuFe, CuCo et Cu(FeCo) que même après un broyage à haute énergie, des amas ferromagnétiques subsistent. La démarche expérimentale adoptée lors de cette étude était basée sur la complémentarité entre DNPA, mesures magnétiques et EXAFS aboutissant à une description extrêmement fine de la

microstructure de ces systèmes broyés. C'était, à ma connaissance, la première étude qui a "disséqué" l'état brut de broyage habituellement quasiment considéré comme une solution solide.

Les nouvelles études relatives à ce procédé d'élaboration, en particulier dans le but d'obtenir des matrices à nano-renforts comme les ODS, utilisent systématiquement la DNPA si les contrastes chimiques s'y prêtent.

Cette technique, considérée auparavant comme originale et réservée à des études plus fondamentales sur des matériaux modèles, est à présent considérée naturellement pour la caractérisation des matériaux industriels ou complexes. Ces dernières années, le nombre d'études en métallurgie ou plus généralement en sciences des matériaux utilisant la DNPA a ainsi fortement augmenté. Les collaborations avec les services de la Direction des Etudes Nucléaires du CEA sont nombreuses. Différents matériaux (aciers ferritiques/martensitiques, alliages de zirconium, alliages nanorenforcés) sont concernés avec différentes problématiques : mise au point d'un procédé d'élaboration ou de mise en forme, vieillissement en conditions de service dans un réacteur, soudage. En particulier, le procédé Friction Stir Welding qui est un procédé de soudure par "friction malaxage" initialement appliqué aux alliages d'aluminium pour l'aéronautique, est envisagé pour les aciers. L'étude de ce procédé nécessite une caractérisation très fine des évolutions microstructurales au sens large du terme c'est à dire la caractérisation des phases et des précipités, des textures cristallographiques, et de la distribution des contraintes résiduelles dans les zones soudées et adjacentes au cordon.

Dans le cadre de ma recherche future, je tiens à poursuivre ce type d'études dédiées aux matériaux d'intérêt nucléaire, avec un attrait particulier pour les mécanismes d'endommagement dans les aciers irradiés. Ainsi, l'élaboration des ODS et leur comportement sous irradiations neutroniques à fortes doses sont des thèmes en cours. Il en est de même pour l'analyse de la précipitation sous irradiation dans les alliages de zirconium contenant du niobium.

Une limitation importante dans les études des matériaux irradiés est la radioactivité des échantillons qui peut être trop importante pour qu'ils puissent être manipulés sur une ligne de diffusion. Sur ce dernier point, des développements expérimentaux pourraient être envisagés pour transformer un des spectromètres de DNPA en "ligne chaude". Ceci nécessite principalement la mise au point d'un porte échantillon monté en cellule chaude, adapté à la mesure (transparent aux neutrons) et positionnable à distance (à l'aide de télémanipulateurs ou autres). Ces évolutions permettraient de réaliser les mesures rapidement après la sortie des échantillons des réacteurs d'irradiation. Actuellement, les délais d'attente avant d'envisager de la DNPA, sont en moyenne de quelques années. Certaines nuances d'aciers austénitiques ayant subi des irradiations de l'ordre de 100 dpa, donc très actives, pourraient être étudiées. Ces matériaux présentant une fragilisation importante dont l'origine n'a pu être totalement identifiée, nécessiteraient une étude en DNPA pour identifier les effets de l'irradiation.

Enfin, je terminerai ces perspectives par les nouvelles thématiques associées à **des projets ANR "Matériaux et Procédés"** pour lesquels je suis responsable scientifique au LLB.

La première étude, dans le cadre du projet **AMARAGE (Aciers MARTensitiques Alliés de nouvelle Génération**. Vers l'élaboration guidée par la maîtrise de la poly-précipitation nanométrique) a pour objectif de développer une nouvelle famille d'aciers martensitiques **renforcés par une double précipitation de carbures et de phase intermétallique nanométriques**. Ce projet réunit un industriel Aubert&Duval et 5 laboratoires de recherche (CROMeP de l'Ecole des mines d'Albi, CEMES de Toulouse, LSG2M de l'Ecole des mines de Nancy, LLB du CEA Saclay, GPM de l'Université de Rouen). Les aciers mis au point dans le cadre de ce programme trouveront des applications immédiates dans les arbres de turbine des turboréacteurs et plus largement dans les organes de transmission très sollicités du domaine de l'aéronautique (hélicoptères) et des sports mécaniques.

Le challenge est d'arriver à **élaborer** une microstructure duale en maîtrisant les précipitations simultanées de carbures de molybdène et d'intermétalliques Ni-Al. Il faut alors coordonner deux mécanismes de précipitation, dans une matrice nécessairement bi-compatible :

- d'une part, l'état martensitique revenu des aciers durcis par le carbone est un état métastable. La compréhension du revenu nécessite la description fine et la modélisation de la séquence de précipitation des carbures en termes de quantité et nature chimique des phases au cours du traitement. Les effets des éléments carburigènes (molybdène et vanadium) doivent être définis.

- d'autre part, la précipitation des intermétalliques ouvre aussi son propre domaine d'inconnu: elle a des effets très fragilisants dès qu'elle atteint un certain volume.

L'introduction de deux mécanismes de durcissement qui se déroulent simultanément au cours des mêmes cycles thermiques implique la prise en compte de l'interaction à chaque instant (mise en température, germination, croissance, coalescence...) des deux effets aussi bien au niveau de la microstructure (précipitations corrélées spatialement) que des propriétés mécaniques.

L'identification des précipités demande la mise en jeu des techniques d'observations complémentaires : Microscopie Electronique en Transmission, Diffusion des Neutrons aux Petits Angles sous champ magnétique et Sonde Atomique Tomographique.

La DNPA apportera une description statistique de l'état de précipitation de chaque population. Le problème de la détermination de la composition chimique sera résolu avec l'apport des observations directes en sonde atomique. Ces deux techniques sont parfaitement complémentaires puisque la sonde atomique produit une image des précipités avec l'identification des éléments chimiques la constituant mais l'obtention de données statistiquement représentative de l'ensemble des objets est difficile et fastidieuse. La DNPA assurera la caractérisation de toutes les nuances d'aciers intermédiaires et à tous les stades de la précipitation. Ces mesures permettront de décrire la cinétique de précipitation de chaque phase en fonction des éléments d'alliages. Ce travail fera l'objet du stage post-doctoral financé dans le cadre de l'ANR de Mikael Perrut, que je dirigerai.

Un deuxième projet ANR a été retenu cette année 'aXtrem' (Aciers ferritiques/martensitiques renforcés par nano-particules pour application à haute température en conditions extrêmes). Il a pour objectif de concevoir et de montrer la faisabilité d'une nouvelle classe d'alliages utilisables à haute température en conditions extrêmes. Ce programme est piloté par le SRMA (CEA) et inclut 3 autres laboratoires de recherche, le GPM (Rouen), l'INPG (Grenoble) et le LLB ainsi que 4 industriels (NITRUID, SOTEP, EDF et AREVA NP). Ces nouveaux matériaux sont également des aciers ferritiques/martensitiques (contenant de 9 à 18% de chrome), renforcés par des phases nanométriques de type 'MX' dont la composition chimique reste confidentielle. Cette étude, allant de la production des nouveaux matériaux à la modélisation de leur comportement en fluage, nécessite une approche multi-échelles pour analyser les corrélations entre la microstructure et les propriétés mécaniques. Plus généralement, ce projet a pour ambition de comprendre l'origine du très bon comportement des matériaux nano-structurés. L'objectif technologique est de concurrencer les ODS à moindre coût. La DNPA apportera une description des particules, indispensable pour comprendre et contrôler la précipitation des nano-renforts.

Les études à venir dans ce domaine s'orientent toutes vers les matériaux métalliques nano-renforcés. Actuellement, les efforts se portent sur des matrices d'aciers ferritiques et martensitiques renforcés par des précipitations diverses (carbures, phases intermétalliques, oxydes, ...) dont la nature est liée aux propriétés mécaniques attendues et aux températures d'utilisation. Les résultats obtenus pourront être transposés ultérieurement à d'autres matrices (austénitique, base nickel, ...).

V Références

- Akasaka N., Yamashita S., Yoshitake T., Ukai S., Kimura A., *J. Nucl. Mater.* **329-333**, 1053 (2004).
- Alamo, A., Brachet, J.C., Castaing, A., Foucher, C., in Proc. of the Symposium on Microstructure and Mechanical Properties of Aging Materials II", The Minerals, Metals & Materials Society, p. 121.(1996).
- Alamo, A., Horsten, M., Averty, X., Materna-Morris, E. I., Rieth, M., and Brachet, J.-C., *J. Nucl. Mater.*, **283-287**, 353-357 (2000).
- Alamo, A., Lambard, V., Mathon, M.H., Averty, X., *J. Nucl. Mater.* **329-333**, (2004) 333.
- Andersson, J.O., Sundman, B., *CALPHAD* **11**, 83 (1987).
- Benjamin J.S. , *Metall. Trans.* **1**, 2943-2951 (1970).
- Berkowitz A.E., Mitchell J.R., Carey M.J., Young A.P., Zhang S., Spada F.E., Parker F.T., Hutten A., Thomas G., *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3745-3748 (1992).
- Bley, F., *Acta Metallurgica et Materialia* **40**, 1505-1517 (1992).
- Brachet, J.C., "Alliages Martensitiques 9Cr-1Mo : Effets de l'addition de l'azote, du niobium et du vanadium sur la microstructure, les transformations de phase et les propriétés mécaniques, CEA-Report R-5581, France, 1991.
- Brachet, J.C., Averty, X., Lamagnère, P., Alamo, A., Rozenblum, F., Raquet, O., Bertin, J.L., in *Effects of Radiation on Materials* : 20th. Int. Symposium, ASTM STP 1405, S.T. Rosinski, M.L. Grossbeck, T.R. Allen, A.S. Kumar (Eds.), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2001, p. 500.
- Chen Y., Bibole M., Le Hazif R., Martin G., *Phys. Rev. B*, **48**, 14-21 (1993).
- Cotton, J.P., in *Neutron, X-ray and light scattering: introduction for an investigative tool for colloidal and polymeric systems*, edited by P. Lindner and Th. Zemb, North Holland Delta Series, Amsterdam, 1991, p. 19.
- Dubuisson, P., Gilbon, D., Séran, J.L., *J. Nucl. Mater.* **205**, 178 (1993).
- Dubuisson, P., Schill, R., Hugon, M.P., Grislin, I., Seran, J.L., *Effects of Radiation in Materials: 18th International Symposium*, ASTM STP 1325, R.K. Nanstad, M.L. Hamilton, F.A. Garner and A.S. Kumar, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, (1999) p. 882.
- Galdéano, S. "Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe,Co) dans une matrice de cuivre", Thèse de l'université de Paris 7 , 10 décembre 2001
- Gelles, D.S., Thomas, L.E. in Proc. Topical Conf. On Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies, eds. J.W. Davis and D.J. Michel (Metals Society of the American Institute of Mechanical Engineers, New-York, 1984, p. 559.
- Henry, J., Mathon, M.H., Jung, P., *J. Nucl. Mater.* **318**, 249-259 (2003)
- Jaquet, V., "Effet de l'irradiation sur la demixtion des alliages modèles Fe-Cr autour de 15% de chrome," Thèse , Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France (6 mars 2000).
- Jung, P., Henry, J., Chen, J., Brachet, J.-C., *J. Nucl. Mater.* **318**, 241-248 (2003)
- Kohno Y., Gelles D.S., Kohyama A., Tamura M., Hishinuma A., *J. Nucl. Mater.* **191-194**, 868 (1992).
- Lambard, V., "Développement d'une nouvelle nuance martensitique ODS pour utilisation sous rayonnement à haute température ", Université de Paris XI, Orsay, 8 Avril 1998
- Lambard, V., Alamo, A., Séran, J.L., "Procédé de fabrication d'un alliage ferritique-martensitique renforcé par dispersion d'oxydes ", Demande de Brevet CEA n° 98 04325, Avril 1998.
- Lifshitz, I.M., Slyosov, V.V., *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961) 35.
- Materna-Morris, E.I., Rieth, M., Ehrlich, K., "Mechanical Properties and Microstructure of HFR-Irradiated Ferritic/Martensitic Low-Activation Alloys," *Effects of Radiation on Materials* : 19th. Int. Symposium, ASTM STP 1366, 2000, pp. 597-611.
- Mathon, M.H., "Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilués", Thèse de l'Université de Paris XI, Orsay, n°3619, 1995.

Mathon M.H., Barbu A., Dunstetter F., Maury F., Lorenzelli N., de Novion C.H., *J. Nucl. Mater.* **245**, 224 (1997).

Mathon, M.H., de Novion, C.H., *J. de Physique IV (France)* **9**, 127 (1999)

Monnet, I. “ Stabilité sous irradiation de particules d’oxydes finement dispersées dans les alliages ferritiques ”, Ecole Centrale de Paris, septembre 1999

Monnet., I., “Stabilité sous irradiation de particules d’oxydes finement dispersées dans des alliages ferritiques,” PhD thesis, Report CEA-R-5868 (1998).

Monnet, I., Dubuisson, P., Serruys, Y., Ruault, M.O., Kaïtasov, O., Jouffrey, B., *J. Nucl. Mater.*, **335**, 311 (2004)

Chamberod A., Auric P., Auffret S., Chaffron L., *J. Mag. Mag. Mat.*, **174**, 309-315 (1997).

Percus J.K., Yevick G.J., *Phys. Rev.*, **110**, 1 (1958).

Pochet P., Tominez E., Chaffron L., Martin G., *Physical Review B*, **52**, 4006-4016 (1995).

Schäublin R., Victoria M., *J. Nucl. Mater.*, **283-287**, 339 (2000).

Sundman, B., Janssen, B., Anderson, J.O., *Calphad* **9**, 153-190 (1985).

Tamura M., Hayakawa H., Yoshitake A., Hishinuma A., Kondo T., *J. Nucl. Mater.* **155-157**, 620 (1988).

Thiele, E.J., *J. Chem. Phys.*, **39**, 474 (1963).

Triki, A., Thèse, Institut National Polytechnique, Grenoble (France) (2 mai 1990).

Ulbricht A., Boehmert J., Strunz P., Dewhurst C., Mathon M.H., *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, **74**, 1128 (2002).

Ulbricht A., Bergner F., Böhmert J., Valo M., Mathon M.H., Heinemann A, *Phil. Mag.* **87**, 1855 (2007).

Wagner, C., *Z. Elektrochem.*, **65**, 581(1961)

Wanderka, N., Camus, E., Naundorf, V., Keilonat, C., Welzel, S., Wollenberger, H., *J. Nucl. Mater.*, **228**, 77 (1996).

Wertheim, M.S., *Phys. Rev. Lett.*, **10**, 321 (1963).

Xiao J.Q., Jiang J.S., Chien C.L., *Physical Review Letters*, **68**, 3749-3752 (1992).

Xiong P., Xiao G., Wang J.Q., Xiao J.Q., Jiang J.S., Chien C.L., *Phys. Rev. Letters*, **69**, 3220 (1992).

Zernike, F., Prins, J.A., *Z. Phys.*, **41**, 184 (1927).

Partie 2 : Analyse des textures cristallographiques par diffraction des neutrons

Les matériaux d'intérêt technologique sont, la plupart du temps, polycristallins c'est à dire constitués d'un assemblage de grains ou cristallites qui sont considérés comme des petits monocristaux. Les propriétés des matériaux dépendent à la fois de la structure de l'agrégat constitué par les grains mais également des propriétés des cristallites. La forme, la taille, leur arrangement au sein de l'agrégat ainsi que leur orientation cristallographique constituent des paramètres déterminants pour les propriétés macroscopiques des matériaux. Lorsque la distribution des orientations de ces cristallites n'est pas aléatoire, il est dit que le matériau présente une ou plusieurs orientations préférentielles ou plus généralement une texture cristallographique.

Dans le domaine de la science des matériaux, un grand nombre de travaux ont pour objectif de décrire et d'optimiser le comportement macroscopique des métaux et alliages, à partir de la caractérisation et de l'analyse de leur microstructure et de leurs mécanismes fins de déformation. La texture cristallographique est un paramètre microstructural déterminant pour les propriétés (mécaniques, électriques, magnétiques,...) des alliages métalliques *via* l'anisotropie cristalline (dépendance des propriétés avec la direction cristallographique). La texture apparaît durant la solidification puis évolue au cours des étapes de déformation (laminage, filage,...) et de recristallisation sous traitement thermique. La compréhension et la maîtrise de l'évolution de ce paramètre au cours de traitements thermomécaniques ou de recuit sont nécessaires pour optimiser le comportement d'un matériau.

Différentes méthodes de caractérisation de la texture existent : les plus courantes et performantes sont la microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission couplée avec une analyse EBSD (Electron-Back-Scattered-Diffraction) et la diffraction des RX ou des neutrons. Les techniques de microscopie permettent une analyse locale des orientations individuelles. La technique de MEB aujourd'hui automatisée permet une caractérisation de très nombreuses orientations (zones explorées de $10^4 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $0,5 \mu\text{m}$) et apporte des informations microstructurales (désorientations inter et intragranulaires, distribution des joints de grains, localisation des sites potentiels de germination et de croissance).

Les méthodes de diffraction des Rayons X ou des neutrons donnent une description globale et statistique de la texture (les effets sont intégrés sur un très grand nombre de grains) et sont plutôt simples à mettre en œuvre.

Depuis mon arrivée au LLB, j'ai la responsabilité du diffractomètre 6T1 dédié à la caractérisation des textures cristallographiques. Mon activité dans ce domaine comporte un aspect technique important qui consiste à maintenir et à développer l'appareil afin de répondre aux attentes de la communauté scientifique. J'assure l'encadrement des équipes extérieures, la réalisation et la plupart du temps, l'interprétation des mesures. De ce fait, je présenterai rapidement l'appareil avec ses avantages et ses limites avec une brève description des appareils existants dans les autres centres de diffusion neutronique.

Parallèlement, j'ai collaboré avec des équipes extérieures dans diverses études puis développé des thématiques propres au LLB. Parmi les nombreux sujets abordés, j'ai commencé sur les effets des transformations de phase ($\alpha \leftrightarrow \beta$) et des séquences de précipitation sur l'évolution des textures de

chaque phase dans un alliage de titane (β -cez) en collaboration avec le LPCES (T. Baudin, C. Quesne et R. Penelle). Avec différents traitements thermiques (mise en solution à haute température dans le domaine β , recuit dans le domaine biphasé), différentes microstructures peuvent être obtenues avec des séquences de précipitation (passage ou non par la phase ω). Nous avons montré que seule l'acuité de la texture est sensible à la morphologie de la phase α . Le passage par des phases intermédiaires n'a pas d'effet notable.

Je me suis également intéressée aux matériaux géologiques et en particulier aux quartzites qui sont des roches très communes de la partie supérieure de l'écorce terrestre. La microstructure et la texture cristallographique des quartzites naturelles peuvent être corrélées à leur histoire thermomécanique c'est à dire aux déformations locales et régionales subies par le site de prélèvement. Une étude menée en collaboration avec le LPCES (T. Baudin) et l'Université de Cergy-Pontoise (J.C. Guezou), sur des échantillons prélevés en Espagne (zone bétique orientale), a permis d'identifier des composantes principales de textures $\{1-210\}$ $\langle 10-10 \rangle$ et $\{1-101\}$ $\langle 1-120 \rangle$, et de les associer respectivement aux phénomènes de déformation et de recristallisation.

Depuis 1998, je consacre une part importante de ma recherche à la compréhension du phénomène de recristallisation dans les matériaux essentiellement de structure cubique à faces centrées. En effet, selon l'alliage, le taux et le mode de déformation, différents comportements sont observés lors de la recristallisation. Ces différences de comportement trouvent, en partie, leur origine dans l'état déformé. En particulier, la sous-structure de déformation et la répartition de l'énergie stockée lors d'une déformation à froid sont des paramètres cruciaux pour comprendre le processus de recristallisation. Dans cette optique, j'ai développé une méthode d'estimation par diffraction de neutrons de l'énergie de déformation stockée en collaboration avec T. Baudin puis A.L. Etter (LPCES). Pour comprendre le développement de certaines orientations préférentielles durant la recristallisation, il est alors important de pouvoir décrire la répartition de l'énergie de déformation stockée en fonction de l'orientation cristallographique des grains. Son estimation repose sur l'analyse des élargissements des pics de Bragg mesurés pour de multiples orientations de l'échantillon par rapport au faisceau incident. Cette technique originale a nécessité des mises au point d'une part, expérimentales (résolution angulaire, nombre minimum de mesures, choix des orientations) et d'autre part du traitement de données (symétrisation, normalisation, interpolation) pour extraire une "Fonction de Distribution des Energies Stockées". Les premières mesures ont été réalisées sur l'alliage FeNi50% dans le cadre du travail postdoctoral de V. Branger (novembre 98-septembre 2000), puis appliqué au cas d'un acier biphasé austéno-ferritique (Etter, 2006) pour estimer l'énergie stockée indépendamment dans chacune des phases en fonction du taux de laminage. Elles ont été ensuite étendues à d'autres types de matériaux (cuivre, laiton, acier, aluminium), de déformations (torsion, Equal Channel Angular Extrusion, tréfilage).

Dans cette partie, les méthodes d'analyse des textures et de l'énergie stockée seront présentées puis j'aborderai les principales études concernant les mécanismes de recristallisation menées sur l'alliage FeNi50% puis sur le cuivre et sur certains de ces alliages (CuSn, CuZn).

En particulier, une partie importante de mon activité dans le domaine des textures, a été consacrée à l'étude de l'influence des impuretés résiduelles sur les mécanismes de déformation (évolution des sous-structures) et de recristallisation du cuivre dans le cadre du projet de recherche "OPEFiC" (Optimisation des Procédés d'Elaboration de Fils de Cuivre). Ce projet, subventionné en partie par le Ministère de la Recherche et dont j'étais coordinatrice, a fait l'objet de la thèse de S. Jakani dont j'ai assuré l'encadrement au LLB entre 2002 et 2005.

I Analyse des textures et de l'énergie stockée

I.1 Caractérisation des textures cristallographiques

1.1.1 Diffraction des neutrons

a) Principe de la mesure

Les définitions et conventions utilisées pour décrire la texture cristallographique que ce soit au niveau des figures de pôles (fdp) ou des fonctions de distributions des orientations cristallines (FDOC ou plus généralement par abus de langage Orientation Distribution Function ODF) ne seront pas décrites dans ce mémoire. Seul l'aspect expérimental est abordé ici.

Le principe de la caractérisation des textures par diffraction repose sur le fait que l'intensité diffractée par un échantillon polycristallin dépend, entre autres, de la fraction volumique de cristallites en position de Bragg. En présence de texture, cette fraction varie avec l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident. En mesurant ainsi l'intensité diffractée par une famille de plans cristallographiques $\{hkl\}$ donnée, dans toutes les directions de l'échantillon, la Figure De Pôles $\{hkl\}$ est décrite. Pour mesurer une figure de pôles correspondante à la famille de plans $\{hkl\}$, l'échantillon et le diffractomètre sont positionnés pour respecter les conditions de Bragg : le berceau fait un angle θ avec le faisceau incident et le détecteur est placé à un angle 2θ . Pour explorer la figure de pôles, l'échantillon auquel est associé un référentiel extérieur DL,DT,DN lié à son histoire thermomécanique, est installé au centre d'un cercle d'Euler qui assure les rotations (χ, φ) . χ est une rotation polaire autour de DT comprise entre 0 et 90° ; φ est une rotation azimutale autour de DN comprise entre 0 et 360° (voir Figure 26). Généralement, un pas de 5° en χ et φ est utilisé, ce qui représente 1368 points par figure de pôles. Plusieurs FDP sont mesurées par échantillon dépendant notamment de la structure cristallographique et des raies accessibles sur le diffractomètre.

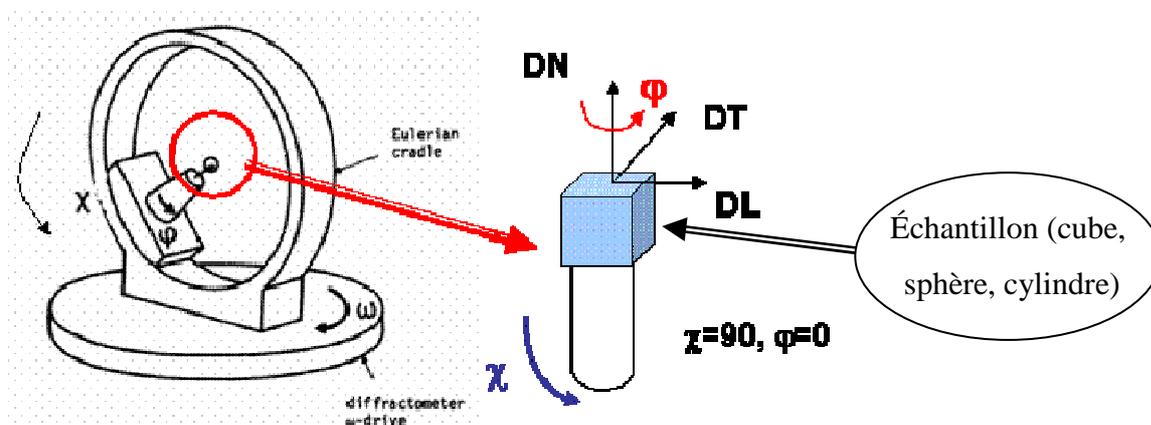


Figure 26: Schéma du berceau d'Euler, des rotations (χ, φ) ainsi que du positionnement de l'échantillon lors des mesures de figures de pôles par diffraction des neutrons.

b) Le diffractomètre du LLB : 6T1

Le diffractomètre 6T1 dédié à l'analyse des textures cristallographiques, est situé sur un canal de neutrons thermiques du réacteur Orphée du CEA/Saclay. Un monochromateur de type Cu(111) délivre un faisceau de longueur d'onde $\lambda=1,159 \text{ \AA}$. Le berceau d'Euler (Frank Heydrich \varnothing 400 mm) est décentré par rapport au centre du goniomètre pour faciliter l'utilisation d'environnements encombrants sur l'axe de l'échantillon. La précision sur les déplacements en χ et φ compris respectivement entre 0 et 180° et 0 et 360° , est de 0.01° . La détection est assurée par un monocompteur de type ^3He , le

domaine angulaire accessible est de 0 à 80° avec un pas minimum de 0.02°. En fonction du type d'expérience, différentes collimations sont possibles sur les faisceaux incident et diffracté autorisant des mesures peu résolues en angle mais rapides avec un flux maximal de 10^7 n.cm²s⁻¹, aussi bien que des mesures précises de profils de raies pour la détermination de l'énergie stockée en fonction de l'orientation cristallographique.

c) Avantages de la diffraction des neutrons

Les avantages de la diffraction des neutrons reposent essentiellement, pour la détermination des textures, sur leur très faible absorption par la plupart des matériaux. Cette propriété permet alors de réaliser **les mesures en transmission** et d'obtenir des figures de pôles complètes sans autre correction que le bruit de fond. Les erreurs obtenues sur les fonctions de distribution des orientations cristallines sont nettement moins élevées qu'avec des rayons X (le taux d'erreur est généralement inférieur à 5% contre 15% en moyenne avec les RX). Par ailleurs, la taille des faisceaux de neutrons permet de caractériser des volumes beaucoup plus importants de l'ordre du cm³ (soit environ 10⁵ fois plus grand qu'en RX). Cet atout est indéniable pour :

- l'analyse de matériaux à gros grains (mm³),
- l'étude de matériaux qui s'amincissent difficilement comme les matériaux géologiques,
- la caractérisation des phases minoritaires (fractions volumiques de 1 %),
- l'utilisation d'environnements échantillon complexes (four, cryostat, machine de traction). Par exemple, l'évolution de la texture peut être suivie *in situ* lors d'un traitement thermique,
- l'obtention, dans le cas de matériaux présentant des textures hétérogènes dans le volume, d'une description globale moyennée sur de larges volumes qui est complémentaire d'une approche locale,
- l'analyse des textures magnétiques.

Le principal inconvénient réside dans le temps d'acquisition d'une figure de pôles. Ce dernier peut être tout à fait raisonnable d'environ 3h pour les matériaux "simples" (structure cubique, non absorbant, diffusion incohérente faible) ou atteindre 12h selon la nature chimique et la symétrie cristallographique. Dans le cas de matériaux multiphasés (aciers austéno-ferritiques, alliages de titane α - β , matériaux géologiques, ...) pour lesquels certains pics peuvent être très proches, de fortes collimations sont nécessaires, augmentant ainsi le temps de comptage. Pour les matériaux de basse symétrie où de très nombreuses figures de pôles doivent être mesurées avec superposition de certains pics, les appareils dotés d'un monocompteur comme 6T1 sont vite limités et non adaptés.

1.1.2 Un aperçu des autres appareils ...

Les autres installations de diffusion de neutrons ne disposent pas toujours de diffractomètre dédié aux textures. Ce type de caractérisation ne nécessitant qu'un berceau d'Euler comme équipement particulier, peut être réalisé sur des diffractomètres 4-cercles pour monocristaux, de poudre ou "multiservice" équipés de berceau. Ces mesures sont également le plus souvent couplées avec l'analyse des contraintes résiduelles (exemple de E3 au HMI, et de STRESS-SPEC à FRM-II).

La géométrie de base du 4-cercles doté d'un monocompteur correspondant à 6T1 est également celle de TEX 2 (Brokmeier, 1997) au GKSS. Ces appareils mesurant les figures de pôles les unes après les autres sont consommatrices en temps d'expérience mais présentent une résolution permettant des analyses de profil de raies.

Dans l'optique de diminuer fortement la durée d'acquisition des données, l'utilisation d'un PSD permet comme aux rayons X de mesurer plusieurs figures de pôles simultanément. En fait, c'est tout le spectre de diffraction qui est obtenu sur un très grand domaine angulaire. Ces données vont permettre de mesurer en un temps bien plus court, un très grand nombre de figures de pôles. Mais surtout, dans le cas où les pics de Bragg sont trop proches pour être séparés expérimentalement, l'analyse du spectre va permettre d'extraire les contributions de chaque famille de plans. Ce mode opératoire utilisé sur le diffractomètre D1B de l'ILL (Grenoble), nécessite des acquisitions pour les différentes rotations de l'échantillon. Certains diffractomètres dédiés aux textures-contraintes ont des détecteurs plus petits que sur D1B permettant la mesure de quelques figures de pôles simultanément.

Les détecteurs bidimensionnels peuvent également être utilisés pour mesurer simultanément plusieurs points d'une figure de pôles. C'était le principe du diffractomètre installé à Risø au Danemark (Juhl-Jensen *et al.* 1983). Le détecteur plan était positionné à $2\theta=90^\circ$ et orienté verticalement de façon à intercepter une partie du cône de diffraction. La détermination de la figure de pôles complète, nécessitait environ 200 orientations différentes. Cette technique a permis des acquisitions très rapides de figures ou de portions de figures indispensables dans les études *in situ* de phénomènes de recristallisation ou de transformation de phases.

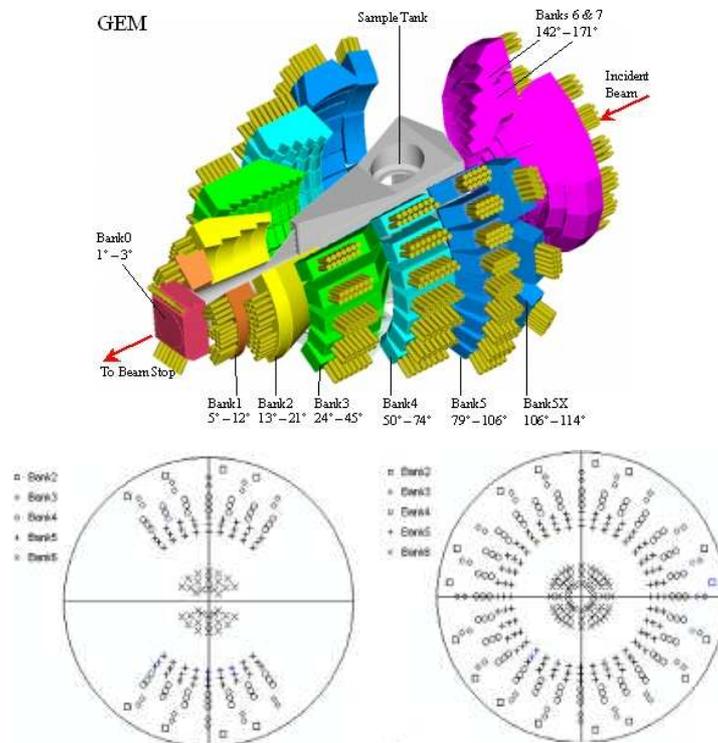


Figure 27 : Schéma de principe du diffractomètre GEM à ISIS (extrait du site <http://www.isis.rl.ac.uk/disordered/gem>). Points de mesures d'une figure de pôles obtenus avec l'orientation initiale de l'échantillon puis après une rotation de 90° autour de la direction du faisceau incident.

Enfin, les nouvelles techniques de mesures par Temps de Vol combinent les PSD avec l'utilisation de faisceaux blancs ou pulsés. On trouve dans cette catégorie des appareils très perfectionnés qui permettent de mesurer plusieurs portions de plusieurs figures en même temps. Le potentiel de ce type de diffractomètre a été montré sur la source pulsée IBR2, à Dubna (Russie) avec SKAT (Feldmann *et al.*, 1991, Ullemeyer *et al.*, 1998) puis récemment à LANSCE, aux Etats-Unis (H.R. Wenk *et al.* 2003, S.C. Vogel 2004) avec HIPPO. Très récemment, des analyses de texture réalisées sur GEM à ISIS (Royaume Uni) (Kockelmann *et al.*, 2006) ont montré la puissance de mesures de cette configuration. GEM est un diffractomètre équipé de 6 blocs de détecteurs (7000 détecteurs au total). Pour les mesures de figures de pôles, des groupes de 164 détecteurs sont générés pour couvrir des domaines angulaires de $10^\circ \times 10^\circ$.

La Figure 27 illustre la géométrie de l'appareil et la distribution des points mesurés pour la position initiale de l'échantillon puis après une rotation de 90° autour de la direction du faisceau incident. 2 ou 3 positions de l'échantillon suffisent pour décrire les figures de pôles correspondant à un temps d'acquisition de l'ordre de quelques minutes ! Ce type d'appareil permet également, de caractériser la texture cristallographique de façon non destructive dans des pièces de géométrie variable. Par exemple, Leever *et al.*, (2006) ont pu déterminer la texture dans des cuirasses d'arquebusier du 17^{ième} siècle, en différents points sans avoir à les détruire ou à les tourner autrement qu'autour du faisceau incident, durant la mesure.

1.1.3 Le rayonnement synchrotron et la détermination des textures

Les mesures de texture réalisées avec le rayonnement synchrotron se développent largement depuis ces dernières années. Le flux important ainsi que la résolution sont déjà des atouts pour les expériences résolues en temps. Des mesures sous charge ou en température peuvent être réalisées en des temps très courts. Les rayons X « durs » pénètrent suffisamment dans la plupart des matériaux pour permettre des mesures en volume ou globales. Cependant, il ressort d'études comparatives que le rayonnement neutronique prend en compte de plus larges volumes et reste donc le meilleur outil pour la caractérisation des textures sur des matériaux mis en forme (produits semi-finis, ...) qui peuvent présenter des hétérogénéités microstructurales (Brokmeier, 2006).

Par contre, les longueurs d'onde associées aux très fortes énergies du rayonnement synchrotron étant très courtes, les angles de Bragg auxquels sont mesurées les figures de pôles, sont très faibles. Ceci facilite les mesures avec des équipements encombrants en augmentant les domaines angulaires accessibles. Ainsi, les zones d'ombre sur les figures de pôles sont réduites.

L'énorme avantage du rayonnement synchrotron réside dans les analyses locales de texture et de la possibilité de réaliser des cartographies 3D. Récemment, une méthode de microscopie par diffraction des rayons X en 3D (3DXRD) a été mise au point (Poulsen, 2004) qui unit l'utilisation d'un faisceau de rayons X monochromatique de haute énergie d'un synchrotron et une approche de type tomographique. Ainsi, la méthode permet de caractériser la position, le volume, l'orientation cristallographique, la déformation et la morphologie des joints de grains de plusieurs centaines de grains en même temps. Par exemple, Gundlach *et al.* (2004) ont étudié l'évolution *in situ* de la sous-structure de déformation lors de la restauration. En effet, la résolution spatiale étant de 5µm, les sous-grains sont mis en évidence par de légères variations d'orientation. Larsen *et al.* (2005) ont observé ainsi la nucléation dans une matrice de cuivre déformée sur ID11 à l'ESRF. Ils ont observé que les zones proches de jonctions triples sont des sites potentiels de germination et ils ont montré que sur trois germes clairement repérés, deux avaient des orientations appartenant aux grains parents déformés et le troisième, une nouvelle orientation sans relation avec les grains déformés. Ces résultats mettent en évidence des comportements locaux donc difficilement généralisables à l'ensemble du matériau. Néanmoins, ces expériences sont des prouesses techniques qui permettront sûrement d'identifier de nouveaux mécanismes. Elles sont amenées à se développer en particulier en augmentant la surface des zones explorées tout en conservant une résolution sub-micronique.

En résumé, bien que son champ d'action soit concurrencé sur certains points par le rayonnement synchrotron, la diffraction des neutrons reste néanmoins le seul outil qui apporte une description des textures cristallographiques statistiquement représentative de larges volumes. Par ailleurs, face à la demande grandissante de caractérisation des hétérogénéités de comportement en fonction de l'orientation cristallographique, la diffraction des neutrons peut apporter ce type d'information à l'échelle d'une famille de grains en totale complémentarité du rayonnement synchrotron qui pourra décrire un comportement et une hétérogénéité intragranulaire. En conséquence, le diffractomètre 6T1 mérite d'être modernisé voire repensé pour diminuer les temps d'acquisition en conservant une résolution compatible avec les analyses de profils de raie.

I.2 Détermination de l'énergie stockée

1.2.1 Introduction

Après une déformation plastique à froid, le matériau a emmagasiné dans les grains écrouis, principalement sous forme de dislocations, une fraction (1-10%) d'énergie, le reste étant dissipé sous forme de chaleur (Humphreys *et al.* 1995). Or, cette énergie stockée joue un rôle primordial dans les mécanismes de recristallisation ; en particulier, elle influence considérablement la mobilité des joints de grains lors de recuits. La détermination de ce paramètre est très importante pour comprendre les mécanismes de recristallisation.

Pour évaluer l'énergie stockée, la technique habituellement utilisée est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry). C'est une technique simple qui permet de mesurer la chaleur libérée par le réarrangement des dislocations lors de la restauration ou de la recristallisation. Cette technique donne une valeur globale de l'énergie stockée dans le matériau. Or la valeur de l'énergie stockée varie fortement avec l'orientation cristallographique du grain, et induit des variations importantes de mobilité des joints de grains et par conséquent influence l'évolution de la texture lors du processus de recristallisation. Il est donc important, pour une meilleure compréhension des mécanismes de recristallisation, de caractériser l'énergie stockée en fonction des orientations cristallographiques. La diffraction permet d'obtenir, par une méthode basée sur l'analyse de l'élargissement des pics, une différenciation de l'énergie en fonction de l'orientation cristallographique des cristallites. Elle ne donne pas directement la densité de dislocations présente dans le matériau, mais mesure la microdéformation élastique du réseau cristallin due à la présence de dislocations. Plusieurs études ont été déjà réalisées par diffraction des Rayons X (Every *et al.* 1974 ou Lebrun *et al.* 1981 récemment Castelnau *et al.*, 2000, 2001). Les mesures par rayons X présentent l'inconvénient d'être très longues puisque lors de l'acquisition d'une raie, très peu de grains respectent les conditions de Bragg. Les données ainsi obtenues sont généralement restreintes à quelques orientations particulières. De plus, elles restent représentatives de la surface du matériau et non du volume. Dès 1999, j'ai développé avec V. Branger et T. Baudin, ce type de méthode en utilisant la diffraction des neutrons qui donne la possibilité de caractériser toutes les orientations cristallographiques avec une bonne statistique.

1.2.2 Principe de la méthode d'évaluation

Le principe de la détermination de l'énergie stockée repose sur l'estimation des différentes contributions qui induisent des élargissements des pics de diffraction pour extraire la part due aux microdéformations. De nombreuses méthodes sont proposées dans la littérature pour déconvoluer les contributions expérimentales des informations microstructurales. Les plus simples sont basées sur des ajustements des pics avec des fonctions analytiques ou sur des déconvolutions par division des transformées de Fourier. La plus connue et plus utilisée est la méthode de Warren-Averbach (1952) qui nécessite des mesures sur au moins 2 ordres de réflexion $\{hkl\}$. Elle utilise l'analyse des coefficients du développement en séries de Fourier des pics de diffraction. Cette démarche a été adaptée aux mesures ne disposant que d'un seul ordre moyennant certaines hypothèses (exemple, Hirschi 1999). La largeur intégrale, utilisée ici, présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre.

La largeur intégrale mesurée $b_m(s)$ est définie par la relation :

$$b_m(s) = \frac{\int I(s) ds}{I_{\max}} = \frac{I_{\text{intégrée}}}{I_{\max}} \cos(\theta_{\max}) = \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \frac{\text{FWHM} \cos(\theta)}{2 \lambda}$$

Dans laquelle $s = (2 \sin\theta)/\lambda$ et λ la longueur d'onde. Dans l'hypothèse d'une forme gaussienne des profils de raies, elle est reliée à la largeur à mi-hauteur du pic FWHM.

La Figure 28a présente un exemple de profils de raie obtenus sur deux échantillons de cuivre l'un à l'état restauré (laminé à chaud), l'autre écroui par un tréfilage à froid. L'élargissement induit par l'écrouissage est très net. La Figure 28b montre un ajustement en supposant une forme gaussienne.

Les différentes contributions qui induisent un élargissement du pic de diffraction sont : la taille des domaines cohérents de diffraction $b_D^2(s)$ qui diminue avec la déformation, les microdéformations qui existent dans ces domaines $b_S^2(s)$ et la résolution instrumentale du diffractomètre $b_{inst}^2(s)$. La largeur intégrale normalisée de chaque pic $b_m(s)$, peut être ainsi décrite par une fonction gaussienne qui dépend de ces trois paramètres : $b_m^2(s) = b_D^2(s) + b_S^2(s) + b_{inst}^2(s)$

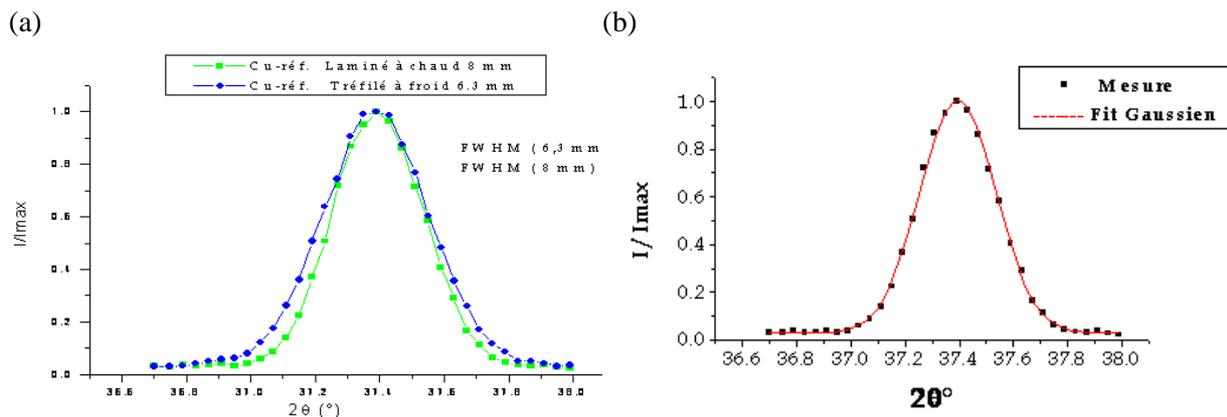


Figure 28: (a) : Profils de raies de diffraction de neutrons des plans {200} mesurés sur du cuivre à l'état laminé à chaud (courbe verte) et après tréfilage à froid (courbe bleue). (b) Exemple d'ajustement effectué avec le programme Winplotr (Roissel *et al.*, 2001) en supposant un profil gaussien.

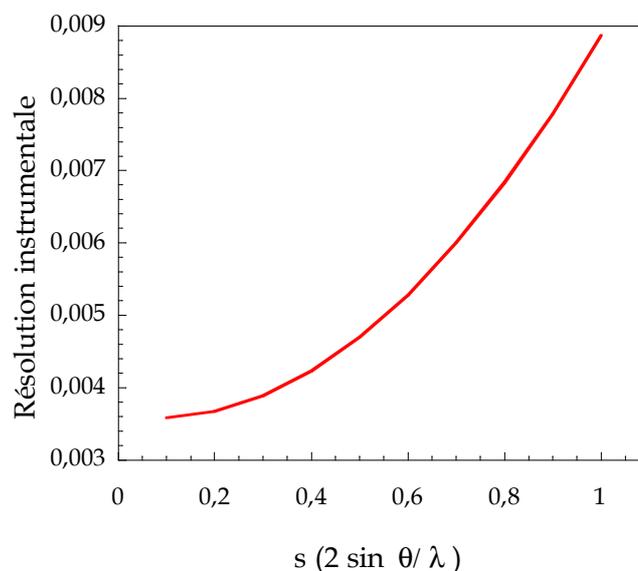


Figure 29 : Courbe de résolution instrumentale (largeur intégrale en fonction du vecteur de diffusion s) du diffractomètre 6T1 (LLB).

Pour calculer l'énergie stockée à partir de $b_s^2(s)$, il est nécessaire de séparer les différentes contributions :

a) La résolution instrumentale : $b_{inst}^2(s)$ dépend, pour une longueur d'onde donnée, de la géométrie du diffractomètre (divergence du faisceau incident avant le monochromateur, des caractéristiques du monochromateur (mosaïcité, angle de diffraction), incluant la configuration de mesure adoptée, au niveau de la divergence angulaire des faisceaux incident et diffracté par l'échantillon. La résolution instrumentale est définie par la relation de Cagliotti *et al.* (1958):

$$FWHM_{instr} = U \cdot \tan^2(\Theta) + V \cdot \tan(\Theta) + W$$

où U, V et W sont des constantes dépendant des caractéristiques géométriques du diffractomètre. La configuration choisie pour les mesures de profil de raies est une divergence de 15' en sortie de barillet ce qui garantit un flux suffisant de neutrons et une divergence minimale pour le faisceau diffracté (10' obtenue avec des fentes de Sollers). La fonction de la résolution instrumentale est déterminée de manière expérimentale. Généralement, à partir d'un diagramme de poudre mesuré sur un échantillon standard très bien connu (la longueur d'onde doit être parfaitement étalonnée) et présentant de très nombreuses raies, les paramètres U,V,W sont déterminés par ajustement. Dans le cas de 6T1, j'ai utilisé un échantillon de la famille des grenats (TerBium Iron Garnet) et les ajustements ont été réalisés avec FULLPROF basé sur la méthode de Rietveld (Rodriguez-Caravajal, 1990).

Les paramètres de 6T1 sont $U = 1,283$; $V = -0,4$; $W = 0,098$ et la courbe de résolution calculée sur tout le domaine angulaire est donnée Figure 29.

b) La taille des domaines diffractants : $b_D^2(s)$

Plus les matériaux sont déformés, plus la taille des domaines diffractants est petite et plus l'effet sur l'élargissement des pics de diffraction est important. Il est alors indispensable de séparer ces contributions et ce d'autant plus que les taux de déformations sont importants. En s'inspirant de la méthode proposée par Stokes et Wilson (Stokes *et al.*, 1942) et améliorée par Warren et Averbach (1950), l'élargissement du pic de diffraction peut être attribué à la fois à la taille des domaines cohérents de diffraction et aux microdéformations qui existent dans ces domaines. Cette méthode a été largement utilisée et validée par d'autres auteurs (Maeder *et al.* 1992). La contribution de la taille des domaines diffractants est donnée par la relation : $b_D^2(s) = \frac{1}{D^2}$, où D est la taille moyenne des domaines diffractants. Pour la déterminer, il est supposé que :

- 1/ A un taux de déformation donné, la contribution des microdéformations $\langle \varepsilon^2 \rangle$ reste constante pour une même famille de plans,
- 2/ D est constant quelle que soit la famille de plans {hkl}.

Alors, la taille moyenne des domaines diffractants est aisément déduite à partir de mesures réalisées à deux ordres successifs pour une même famille de plans, {111} et {222}, par exemple. Cette contribution à l'élargissement des pics de diffraction est négligeable pour des tailles de domaine supérieures à 1200 Å.

c) La contribution des microdéformations à l'élargissement du pic $b_s^2(s)$ obtenue après correction de la contribution instrumentale et des domaines diffractants, peut s'exprimer à partir de l'écart quadratique $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$ des déformations, dans le cas d'une distribution gaussienne des déformations (Delhez *et al.*, 1982) :

$$b_s^2(s) = 2\pi \langle \varepsilon^2 \rangle s^2.$$

1.2.3 Estimation de l'énergie stockée

En utilisant l'approche de Stibitz (1937), pour chaque vecteur de diffraction j accessible, l'énergie stockée $E_j(\chi, \varphi)$ est donnée par la relation suivante :

$$E_j(\chi, \varphi) = \frac{3}{2} \frac{Y_{hkl}}{(1 + 2\nu_{hkl}^2)} \langle \varepsilon^2 \rangle$$

où Y_{hkl} et ν_{hkl} sont les coefficients élastiques (module d'Young et coefficient de Poisson) calculés avec le modèle de Kröner (1958).

Ainsi en chaque pôle (χ, φ) de chaque famille de plans $\{hkl\}$, une valeur de l'énergie stockée peut être déterminée à partir des largeurs intégrales extraites des profils de raies.

A partir de ces données qui sont sous forme de "figures de pôles d'énergie", l'énergie stockée dans chaque direction de l'espace d'Euler peut être calculée selon le même principe que la détermination de la FDOC. Kallend *et al.* (1984) ont proposé la méthode suivante:

dans le cas d'un matériau polycristallin, pour chaque vecteur de diffraction j accessible, l'énergie stockée par un grain, défini par les angles d'Euler φ_1, ϕ et φ_2 , $E(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$, est relié à l'énergie stockée mesurée par la formule suivante :

$$\bar{E}_{j(\chi, \varphi)} \cdot q_j(\chi, \varphi) = \int_{P_j} E(\varphi_1, \phi, \varphi_2) f(\varphi_1, \phi, \varphi_2) d\rho$$

Où $\bar{E}_{j(\chi, \varphi)}$, $q_j(\chi, \varphi)$, $f(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ et p_j sont respectivement les valeurs moyennes de l'énergie, les densités de pôles, les valeurs de la FDOC et le volume d'intégration dans l'espace d'Euler correspondant à une rotation de 2π autour du vecteur de diffraction j .

$E_{j(\chi, \varphi)}$ et $q_{j(\chi, \varphi)}$ sont les deux grandeurs mesurées et $f(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ est la FDOC caractéristique de la texture cristallographique calculée à partir des figures de pôles.

1.2.4 Procédure expérimentale

En résumé, pour de nombreux points des figures de pôles, des scans θ - 2θ sont mesurés pour chaque famille de plans $\{hkl\}$. Les orientations (χ, φ) pour lesquelles un scan est effectué, sont sélectionnées de façon à décrire un pavage régulier de $15^\circ \times 20^\circ$, complété par des pôles relatifs aux renforcements de la texture ou à des orientations cristallographiques particulières (composantes de déformation ou de recristallisation, ...).

En chaque point de mesure $(\chi, \varphi)_{hkl}$, est extraite, de l'élargissement du profil du pic de diffraction, une valeur moyenne d'énergie stockée. Cette valeur est exploitable telle quelle. Dans le cas de matériaux texturés, les énergies déterminées pour les pôles correspondants aux orientations préférentielles sont directement attribuables, sans trop d'erreur, à ces orientations particulières. Dans la pratique, l'énergie est déterminée en plusieurs pôles équivalents et sur plusieurs figures de pôles, puis moyennées sur ces différents points.

Si un pavage de l'espace des orientations a été balayé en énergie, les figures de pôles d'énergie stockée peuvent être reconstruites par interpolation en supposant que l'énergie est constante sur un domaine angulaire de 10 à 15° autour des valeurs médianes de χ et de φ . Ceci a été vérifié expérimentalement.

Une fonction de distribution d'énergie stockée FDES peut alors être calculée à partir des figures de pôles d'énergie pondérées par la densité de pôles. L'avantage de cette démarche est de produire une estimation de l'énergie stockée pour toutes les orientations de l'espace d'Euler. L'inconvénient majeur résulte de la technique de calcul qui comprend une normalisation par la FDOC en chaque point de l'espace d'Euler. L'énergie stockée variant moins vite avec la désorientation en un point de l'espace d'Euler que la FDOC, des phénomènes de divergence sont ainsi introduits autour des renforcements dus aux orientations préférentielles. Par ailleurs, le passage par la FDES écrête les valeurs brutes d'énergie; les niveaux de la FDES sont toujours plus faibles que les résultats obtenus par pôle. Ainsi, entre les valeurs brutes déduites des élargissements de raie par pôle et celles relevées sur la FDES, des variations de 15 à 20% peuvent être observées.

I.3 Mesures *in situ*

Le grand pouvoir de pénétration des neutrons autorise l'utilisation d'environnements échantillons complexes tels que four, cryostat, ...

A mon initiative, nous avons développé au LLB, deux types d'environnements compatibles avec les possibilités qu'offre 6T1 en termes d'encombrement et de durée d'acquisition :

- un four permettant la mesure des figures de pôles lors de maintiens en température mais également de suivre l'évolution de certains pôles avec une résolution temporelle de quelques secondes.
- une machine de traction, compatible également avec le diffractomètre G5.2 dédié à l'analyse des contraintes. Elle permet de caractériser des portions de figures de pôles sous charge mais surtout de suivre les déformations élastiques et plastiques de certaines orientations cristallographiques (ou pôles) en fonction de la charge appliquée.

1.3.1 Adaptation d'un four haute température

Pour permettre l'étude des textures cristallographiques en température, un four de petite taille compatible avec les dimensions du berceau d'Euler a été installé sur 6T1. Ce four a dû être construit sur mesure. L'enveloppe externe est une sphère en aluminium d'épaisseur constante (moins de 1 mm) usinée lors d'un premier projet de four à chauffage Halogène. Le four actuel a été fabriqué par la société Pyrox, puis revu techniquement et adapté sur le berceau d'Euler au LLB par J.P. Ambroise. Avec ce dispositif, une température maximale d'environ 1000°C peut être obtenue, avec une vitesse moyenne de montée de l'ordre de 300°C/min. La Figure 30 présente un plan d'ensemble du four placé sur le diffractomètre 6T1. Le chauffage est assuré par un filament en molybdène d'environ 1mm de diamètre (Figure 31, élément 1).

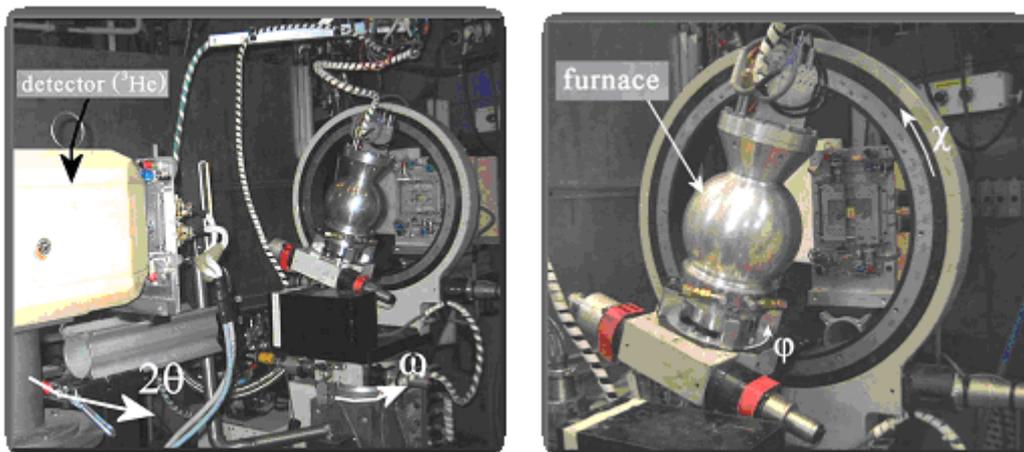


Figure 30 : Présentation du four installé sur le diffractomètre 4-cercles 6T1.

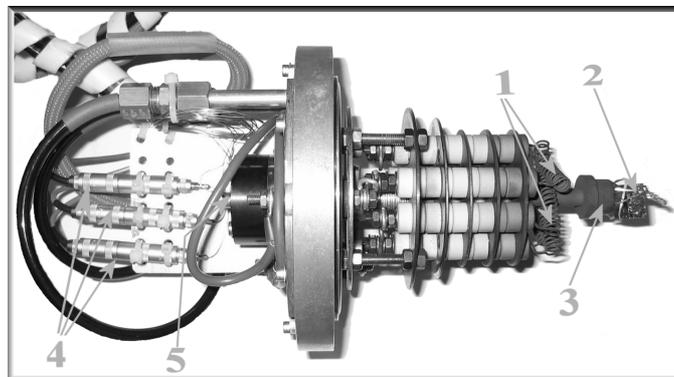


Figure 31 : Partie supérieure et interne du four.

La température est contrôlée par trois thermocouples de type K (4) placés au voisinage de l'échantillon. Des écrans thermiques en vanadium placés autour de l'échantillon limitent les pertes thermiques et le transfert de chaleur vers la sphère en aluminium. Un circuit de refroidissement d'eau minimise les transferts de chaleur vers le goniomètre. Les recuits sont effectués sous vide secondaire (10^{-4} Pa). L'échantillon (2) généralement de forme cubique ou cylindrique est fixé au centre de la sphère qui coïncide avec le centre du berceau.

1.3.2 Machine de traction

Suivant mon cahier des charges, une machine de traction (Figure 32) adaptable sur le berceau d'Euler a été réalisée par R. Chiron et J. Fryet du Laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermomécaniques des Matériaux de l'Université de Villetaneuse. Elle permet d'appliquer une charge maximale de 30kN avec une vitesse maximale de déformation de $30 \mu\text{m.s}^{-1}$. Nous l'avons conçue pour maximiser le domaine angulaire accessible lors de l'acquisition d'une figure de pôle. La machine se fixe sur le berceau de telle sorte que la direction de sollicitation coïncide avec DN. L'encombrement des colonnes latérales et du moteur donne un angle mort en ϕ entre 60 et 120°.

Pour cette raison, seules des portions de figures de pôles peuvent être mesurées *in situ*. En fait, après avoir caractérisé la texture avant et après déformation maximale, l'évolution de l'intensité de certains pôles peut être suivie au cours de l'essai de traction. Outre la texture en elle-même, nous pouvons suivre, en fonction de la charge, la déformation de certains plans {hkl} appartenant à des orientations cristallographiques particulières *via* le déplacement et la forme du pic de diffraction. Cette démarche inclut les mesures d'énergie stockée exposées précédemment.

Grâce à ce nouveau système, il nous est ainsi possible d'analyser les comportements élastique et plastique des matériaux *in situ* au cours d'une sollicitation mécanique classique.

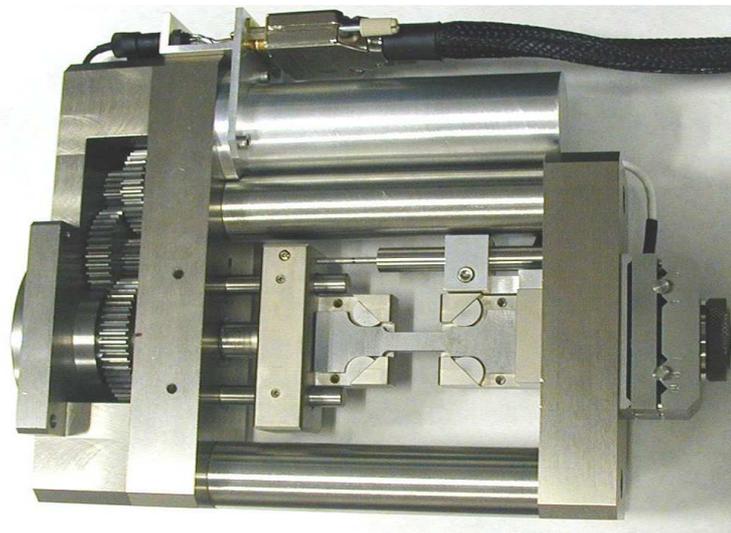


Figure 32 : Photographie de la machine de traction adaptable sur les berceaux d'Euler de 6T1 et de G5.2, développée par R. Chiron et J. Fryet (LPMTM).

II Mécanismes de recristallisation dans des alliages c.f.c.

Le processus de recristallisation statique des matériaux métalliques déformés plastiquement est déterminant dans tous les procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux. En effet, il agit sur les propriétés mécaniques en adoucissant et en restaurant les matériaux et conduit à l'apparition d'une nouvelle microstructure accompagnée d'une variation des orientations préférentielles. La recristallisation est contrôlée en partie par l'état déformé qui est, d'un point de vue thermodynamique, instable du fait de l'accumulation de dislocations au sein de la microstructure. Cette densité de dislocations constitue une quantité d'énergie élastique stockée dans le réseau cristallin, qui représente la force motrice de la recristallisation.

II.1 Un aperçu des connaissances ...

II.1.1 Déformation à froid des matériaux c.f.c.

Comprendre le phénomène de recristallisation nécessite de bien connaître la déformation. Dans le cas de matériaux de symétrie cubique à faces centrées c.f.c., la déformation plastique est générée principalement par un mécanisme de glissement des dislocations sur des plans cristallins précis et/ou par un maillage mécanique. Le déclenchement d'un mécanisme ou de l'autre dépend de l'énergie de faute d'empilement γ_{SFE} du matériau.

Ainsi, la déformation plastique à froid s'effectue essentiellement par création et glissement des dislocations sur les plans denses $\{111\}$ et dans les directions denses $\langle 110 \rangle$. Ce mécanisme est majoritaire dans les matériaux à forte et moyenne énergie de faute d'empilement (aluminium $\gamma_{SFE} \sim 170 \text{ mJ.m}^{-2}$, cuivre $\gamma_{SFE} \sim 80 \text{ mJ.m}^{-2}$). Pour les matériaux à faible γ_{SFE} (argent $\gamma_{SFE} \sim 27 \text{ mJ.m}^{-2}$, laiton $\gamma_{SFE} = 35 \text{ mJ.m}^{-2}$), le maillage mécanique (sur des plans $\{111\}$ juxtaposés) (Fontaine, 1966) et le glissement des dislocations partielles (dislocations qui se dissocient pour former des fautes d'empilement) constituent le mode de déformation préférentiel.

Le maillage intervient également dans le mode de déformation pour les métaux c.f.c. de forte énergie de faute d'empilement à très basse température ou pour des taux de déformation très élevés (Humphreys 1995).

La microstructure générée par la déformation est commune à différents métaux de moyenne et forte énergie de faute d'empilement. Elle est constituée d'une sous-structure cellulaire composée de cellules de dislocations dont les parois sont plus ou moins bien définies et avec une légère désorientation entre elles au sein d'un même grain. Pour les fortes déformations, s'ajoutent d'autres formes d'hétérogénéités de déformation : les microbandes, les bandes de cisaillement, ...

a) Dans le cas d'un laminage unidirectionnel à froid, les textures de déformation sont également reliées à la valeur de l'énergie de faute d'empilement, γ_{SFE} , de l'alliage (Smallman, 1964). La texture dite **cuivre** est observée dans les matériaux à forte valeur de γ_{SFE} tandis que la texture dite **laiton** l'est dans les matériaux à faible valeur de γ_{SFE} .

♦ La texture dite **cuivre** se développe dans presque tous les métaux c.f.c. purs (Cu, Al, Ni) ou très peu alliés après un laminage. Elle est composée principalement de trois orientations principales $\{112\}\langle 111 \rangle$ (C), $\{110\}\langle 112 \rangle$ (B) et une orientation intermédiaire $\{123\}\langle 634 \rangle$ (S) (Figure 33) décrivant une fibre appelée β (Smallman 1955). Hirsch (1984) a montré dans le cuivre laminé à froid, que la texture est constituée de la fibre β pour des taux de déformation faibles et moyens, puis évolue vers les composantes idéales isolées à forts taux de déformation. Une deuxième fibre α peut être observée reliant les composantes (B) et Goss $\{110\}\langle 001 \rangle$ (G). Cette fibre α est visible pour des taux de déformation faibles puis quand le taux de laminage augmente, la composante Goss disparaît et la fibre β augmente largement.

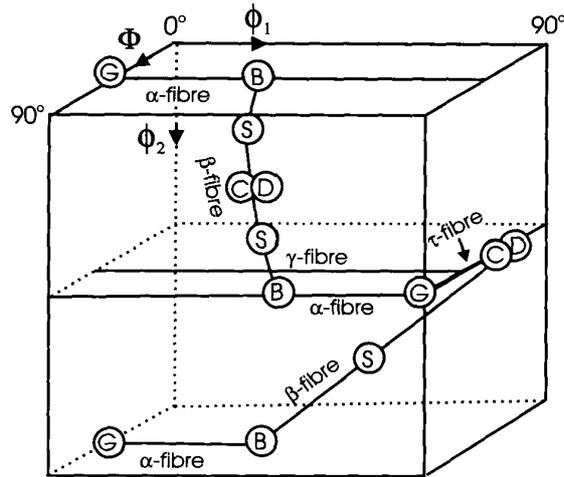


Figure 33 : Position des fibres principales α et β de la texture de laminage des matériaux c.f.c. dans l'espace des orientations [Hirsch et Lücke, 1988].

♦ La texture de type *laiton* est caractérisée par une orientation proche de la composante idéale $\{110\} \langle 112 \rangle$ (B) et se développe principalement dans l'argent (Hu *et al.* 1952) et dans les alliages comme le laiton (Virnich et Lücke 1978, Hirsch et Lücke 1988).

Des textures de transition depuis la configuration *cuivre* vers la *laiton* sont observées soit en ajoutant un élément d'alliage soit en baissant la température de laminage en dessous de $0,25T_f$. Dans le cas d'alliages, la texture comprend également la fibre α mais plus accentuée que dans le cas de matériaux à forte γ_{SFE} . Les fibres γ et τ (avec des fractions volumiques minoritaires) sont également présentes dans le cas de systèmes présentant des valeurs intermédiaires de γ_{SFE} ($\sim 40 \text{ mJ.m}^{-2}$).

Dans le cas par exemple, d'un laiton Cu-30%Zn laminé à froid, la fibre α est toujours visible avec une composante G notable, l'orientation B s'accroît avec le taux de laminage tandis que les composantes C et S tendent à disparaître.

b) Dans le cas d'un tréfilage, la texture est composée principalement de deux fibres $\langle 001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ (où $\langle hkl \rangle$ sont les directions cristallographiques parallèles à l'axe du fil) (Dillamore et Roberts, 1965 et Shin *et al.* 2000). La proportion relative de ces deux composantes varie d'un matériau à l'autre et dépend entre autres, de γ_{SFE} . La fibre $\langle 111 \rangle$ prédomine dans l'aluminium (γ_{SFE} élevée) alors que dans l'argent, c'est la fibre $\langle 001 \rangle$ (γ_{SFE} très faible). En fait, English et Chin (1965) ont établi une corrélation entre l'acuité de la composante $\langle 001 \rangle$ et l'énergie de faute d'empilement intrinsèque γ_{SFE}/Gb pour un fort taux de tréfilage dans les différents métaux et alliages c.f.c. Pour le cuivre, les deux fibres sont observées mais la proportion relative de la $\langle 001 \rangle$ diminue quand le taux de déformation augmente (Hibbard, 1950).

II.1.2 Recristallisation des matériaux c.f.c.

Lors de la recristallisation, la texture cristallographique tend à se transformer avec l'évolution microstructurale selon des lois de sélection encore mal identifiées. Dans le cas des matériaux c.f.c., la compétition entre les mécanismes de "germination orientée" et de "croissance orientée", théories avancées depuis les années 1930, reste un sujet de controverse. La germination orientée suppose que la texture de recristallisation est due aux développements préférentiels de certains germes, présents dans la structure déformée, ayant subi une restauration et une polygonisation rapide par rapport aux cristallites d'autres orientations. Leur développement lors de la recristallisation est alors plus rapide que celui des autres germes (Burgers 1931, Dillamore *et al.*, 1974, Hutchison *et al.* 1986). La croissance orientée suppose que seuls des germes ayant une relation cristallographique spécifique avec les grains voisins croissent préférentiellement grâce à l'existence de joints de grains à forte mobilité

(Barret *et al.*, 1940, Beck *et al.* 1966). D'après de récentes études (Humphreys *et al.*, 1995, Doherty *et al.*, 1995), les deux mécanismes doivent coexister, mais dans certains cas l'un peut prédominer : la germination orientée explique simplement l'existence de textures de recristallisation identiques à la texture de déformation.

Les textures de recristallisation vont varier avec la composition de l'alliage, le taux de déformation, la température de recuit, la texture de déformation. Il est donc très difficile de décrire précisément leur évolution de façon générale. Néanmoins, certains comportements ont été clairement mis en évidence. Dans le cas du cuivre ou de métaux et alliages c.f.c. à forte et moyenne énergie de faute d'empilement, et ayant subi un taux de laminage très important, la texture de recristallisation est essentiellement constituée de la composante Cube. Necker *et al.* (1991, 1995) ont montré dans le cas du cuivre LAF, l'existence d'un seuil de déformation à partir duquel la texture de recristallisation est dominée par la composante Cube au sein d'une texture relativement dispersée (présence des composantes B, S et C) (Figure 34). Pour des taux de déformation faibles (<70%), il y a atténuation des composantes de déformation avec développement d'une distribution aléatoire des orientations. D'après Doherty *et al.* (1988), la texture de recristallisation de type Cube pourrait être due à la croissance des grains désorientés d'environ 40° autour d'un axe <111> par rapport au grain voisin.

Avec l'addition d'éléments d'alliage, le développement de la composante Cube est très perturbé. Le cas du laiton est une illustration de la complexité de l'évolution des composantes : la texture de recristallisation d'un alliage Cu30%Zn présentant une texture de déformation de type B très marquée, va être essentiellement composée de l'orientation {236}<385> dite BR (Brass Recrystallized), la composante Cube disparaissant au-delà de 3% de zinc. Entre 3 et 15%, la BR n'est pas clairement observée au milieu d'une série complexe d'orientations (Virnich et Lücke 1978, Hirsch 1986).

Par ailleurs, dans les métaux de structure c.f.c. dont l'énergie de faute d'empilement γ_{SFE} n'est pas très élevée (cuivre et ses alliages, acier inoxydable, austénite), le processus de maillage génère de nouvelles orientations. En conséquence, la texture de recristallisation devient de plus en plus aléatoire, surtout avec l'apparition des nouvelles générations de macles de recuit (Goststein, 1984 et Baudin *et al.* 2003).

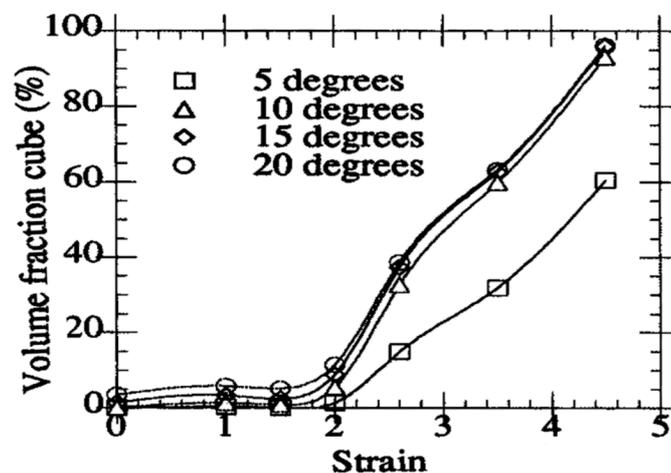


Figure 34 : Evolution de la fraction volumique de l'orientation Cube en fonction du taux de réduction dans le cuivre électrolytique (Necker *et al.*, 1991).

L'évolution des textures de déformation de type Cuivre vers le type Laiton n'est pas corrélée à une variation cohérente des textures de recristallisation. Grossièrement, la composante Cube disparaît dans les matériaux à faible γ_{SFE} et l'orientation {236}<385> tend à se développer mais d'autres paramètres sont à considérer comme la taille des grains, la température de recristallisation, ...

Ce bref panorama mais représentatif des nombreux travaux réalisés depuis les cinquante dernières années montre que les mécanismes qui régissent la recristallisation ne sont toujours pas clairement

identifiés dans les métaux purs et a fortiori, dans les alliages de structure c.f.c. Nous avons alors abordé cette problématique avec l'objectif de décrire précisément l'état déformé en termes de texture et de répartition de l'énergie stockée et d'établir des corrélations avec les cinétiques de recristallisation observées. Par le biais de l'analyse de plusieurs matériaux : le cuivre, des alliages CuZn et CuSn, FeNi50%, nous avons apporté des éléments nouveaux et mis au point une démarche originale pour appréhender la recristallisation en diffraction de neutrons. Je présenterai les principaux résultats obtenus sur ces systèmes qui représentent un panel intéressant de valeurs de γ_{SFE} et de comportements.

II.2 Recristallisation du FeNi 50% : un alliage à forte valeur de γ_{SFE}

Cette étude a constitué le travail post-doctoral V. Branger que j'ai dirigé entre 1998 à 2000. Elle a été réalisée en collaboration avec T. Baudin et R. Penelle du LPCES puis a été poursuivie par A.E. Etter du LPCES.

L'alliage Fe50%Ni de structure c.f.c. est un matériau utilisé principalement pour ses propriétés magnétiques particulières (pôles magnétiques, culasses de relais à haute perméabilité, noyaux de systèmes de sécurité, culasses d'actionneurs spéciaux, transformateur d'impulsion,...). Ce matériau à forte valeur de γ_{SFE} , présente, suite à un fort laminage à froid et à un traitement de recristallisation primaire, une texture cubique recherchée pour ses propriétés magnétiques particulières.

Pour comprendre l'existence d'un taux seuil de déformation en dessous duquel la texture de recristallisation tend vers l'isotropie, nous avons entrepris une étude de la cinétique de recristallisation couplée à celle de la répartition de l'énergie stockée dans les composantes de textures représentées.

II.1.1 Cinétique de recristallisation

La texture de déformation par laminage à froid a été étudiée après trois taux de déformation 55%, 77% et 95%. La texture, de type "Cuivre" composées des orientations préférentielles suivantes: ● {123} <634> (S), ● {112} <111> (C), ● {110} <112> (B) repérées sur la Figure 35, s'accroît avec le taux de réduction (Etter *et al.*, 2002). La valeur de γ_{SFE} du système FeNi doit être légèrement inférieure à celle du nickel. Cette dernière est imprécise car dans la littérature, elle est donnée entre 125 et 250 mJ.m⁻² (Ebrahimi, 2004, Gallagher, 1970). D'après Murr (1975), $\gamma_{SFE} Ni = 130$ mJm⁻².

L'analyse des figures de pôles par la méthode d'Helming (1995) nous a permis de quantifier la fraction volumique de chaque composante.

- Pour le taux de réduction de 95%, les fractions sont de l'ordre de 20%, 40% et 25% respectivement pour l'orientation B,C et S, les 15% restant représentant l'aléatoire. Durant le recuit, ces composantes disparaissent au profit de la composante Cube{100}<001> (●) et de sa Macle {122}<221> (●) qui atteignent des fractions de 75% et 13%. Pour le taux de réduction de 77%, la composante cubique se développe mais seulement à hauteur de 15%.

- Pour le taux de réduction le plus faible, la texture devient presque isotrope, avec une fraction volumique de la partie aléatoire de 85%.

Nous avons montré que la fraction volumique de Cube après recristallisation ne varie pas avec la température de recuit dans le domaine 500-650°C.

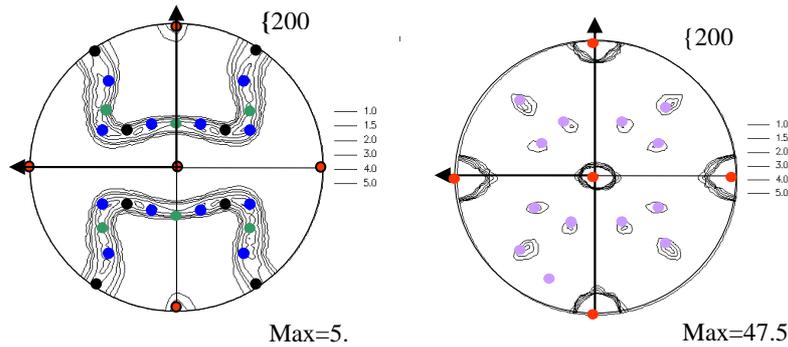


Figure 35. Figures de pôles {200} obtenues sur un alliage FeNi50% par diffraction des neutrons sur 6T1 au LLB, après un laminage à froid de 95% et après un traitement de recristallisation total.

La cinétique de développement de la composante Cube et de disparition des composantes de déformation a été suivie, pour l'alliage laminé de 95%, au cours de la recristallisation par des mesures de texture *in situ* à Risø (Danemark) sur TXTU (le LLB ne disposant pas à l'époque de ce dispositif) sous recuit à différentes températures entre 500 et 600°C (Branger *et al.* 2000a). Les temps d'acquisition d'une figure de pôles, ou même d'une portion, ne permettant pas de suivre la recristallisation avec une résolution temporelle adaptée, seule l'évolution des pôles caractéristiques des orientations préférentielles a été suivie avec une résolution de l'ordre de quelques secondes pour les premiers stades.

Les résultats sont présentés sous forme d'un facteur d'avancement $R(t)$ du processus de recristallisation défini par :

$$R(t) = \frac{I(t) - I(0)}{I(\infty) - I(0)}$$

où $I(\infty)$ représente l'intensité diffractée mesurée à la fin du processus de recristallisation, $I(0)$ l'intensité diffractée à $t=0$ avant recristallisation et $I(t)$ étant l'intensité mesurée à l'instant t .

La Figure 36(a) présente les facteurs d'avancement de la réaction mesurés à 580°C obtenus en suivant les évolutions des pôles correspondants aux composantes de déformation (Cuivre, Laiton et Aluminium) et de recristallisation (Cube et Macle).

Une première observation importante est la disparition de toutes les composantes de déformation, et l'apparition de la composante Cube et de sa macle sont des phénomènes parfaitement simultanés. Ce résultat va à l'encontre du mécanisme de croissance orientée, explication très souvent avancée dans la littérature pour interpréter le développement de la composante Cube. En effet, entre l'orientation Cube $\{100\}\langle 001\rangle$ et la composante Aluminium $\{123\}\langle 634\rangle$ (S), il y a une rotation $\langle 111\rangle$ de 40° qui correspond à un joint de grain de type $\Sigma 7$; cette désorientation est favorable à une migration rapide de ces joints dans les matériaux c.f.c. (Lücke *et al.*, 1976). Duggan *et al.* (1993) avait alors utilisé cette explication pour interpréter la croissance rapide des grains Cube. Dans ce cas, des disparités de cinétique de disparition entre les composantes de déformation auraient été observées. Les cinétiques de recristallisation à différentes températures entre 500°C et 600°C sont présentées Figure 36 (b). Les courbes $R(t)$ sont similaires avec une forme sigmoïde. La recristallisation statique étant un processus thermiquement activé, le décalage de temps $a(T)$ observé entre les différentes courbes $R(t)$ pour un taux de déformation donné peut être écrit :

$$a(t) = C.e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (2a)$$

E_a étant l'énergie d'activation du processus de recristallisation (en J/mol). k est la constante de Boltzmann (8,314 J/K.mol) et C une constante reliée au temps d'incubation. Le traitement de ces

données permet alors de déduire l'énergie d'activation. Pour le FeNi50%, elle est égale à 250 ± 20 kJ/mol (2.5 ± 0.2 eV). Cette valeur est compatible avec le coefficient d'interdiffusion dans le système FeNi50% (256 kJ/mol) (Landolt *et al.*, 1990) mais plus importante que celles mesurées dans le nickel pour l'autodiffusion au joint de grain (115kJ/mol) par Bokshstein *et al* (1985) et dans du nickel 270 pour la mobilité des joints libres (147 kJ/mol) par R. Le Gall (1999).

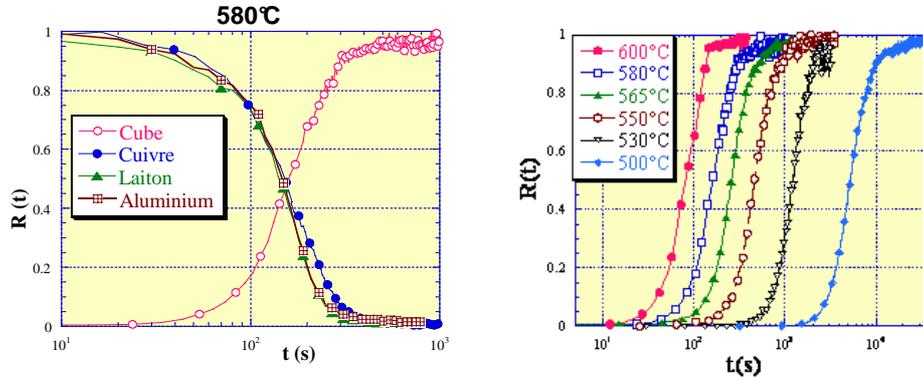


Figure 36 : (a) Cinétiques de recrystallisation mesurées par diffraction des neutrons en suivant l'évolution des intensités diffractées relatives aux pôles caractéristiques de chaque orientation préférentielle liée à la déformation et à la recrystallisation sous recuit à 580°C; (b) évolution de la composante Cube à différentes températures.

II.1.2 Energie stockée

Nous avons déterminé l'énergie stockée durant la déformation dans les composantes principales. Les figures 37 (a) et (b) montrent l'évolution respectivement des valeurs d'énergie par orientation et de la différence d'énergie entre les composantes de déformation et la composante Cube en fonction du taux de réduction. Pour toutes les orientations, l'énergie stockée augmente avec le taux de déformation. Parmi les orientations préférentielles qui se développent durant la déformation, c'est la composante Cuivre qui stocke le plus d'énergie. Les plus faibles valeurs d'énergie sont trouvées pour la composante Cube. Ce résultat est en bon accord avec les observations faites en MET sur les états fortement déformés (77% et 95%) qui montrent que les "grains Cubes" possèdent une microstructure de restauration constituée de cellules équiaxes exemptes de dislocations (Zaefferer, 2001).

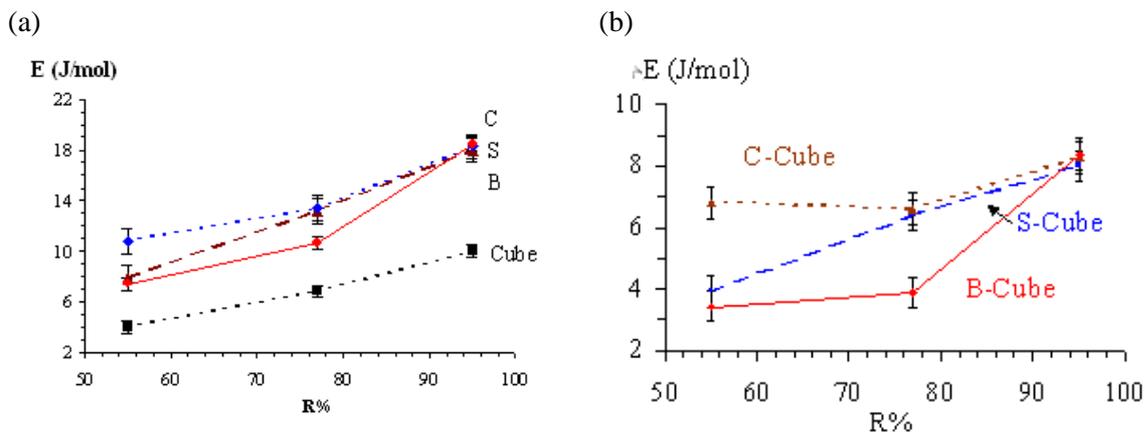


Figure 37: (a) Energie stockée (J/mol) par les différentes composantes B, S, C et Cube, (b) différence d'énergie entre la composante Cube et les orientations de déformation, en fonction du taux de réduction par laminage.

En déduction de ces résultats, nous pouvons proposer le mécanisme suivant :

Lors de la recristallisation, la force motrice, nécessaire pour le mouvement des joints de grains dépend de la différence d'énergie stockée entre des grains voisins. Dans le mécanisme SIBM ou Bulging mis en évidence par Beck (1950), si la différence d'énergie stockée entre deux grains voisins suffisamment désorientés couvre l'augmentation d'énergie d'interface induite par la courbure du joint, il y a un gonflement du joint qui laisse derrière lui une zone libre de dislocations. Il en résulte une expansion des zones de faible énergie stockée. Le mécanisme de "bulging" des grains Cube a été observé par Julliard (2001) dans le Fe-36%Ni déformé à 95%. Ces observations corroborent les différences d'énergie stockée calculées entre les orientations (Figure 37(b)). Pour le taux de déformation de 95%, toutes les différences d'énergie sont importantes favorisant le mécanisme de "bulging" entre les grains $\{100\}\langle 001\rangle$ et les grains voisins possédant les orientations C, S et B. Ce processus est alors trop rapide pour que les autres composantes aient le temps de restaurer et de croître. De ce fait, les grains d'orientation Cube, de faible énergie, croissent au détriment de tous les grains voisins de forte énergie expliquant la présence d'une très forte composante Cube à l'issue de la recristallisation dans les échantillons initialement laminés de 95%.

Au contraire, les plus faibles différences d'énergie observées pour la réduction de 77% ralentissent la migration des joints des grains Cube. Les autres classes d'orientations ont alors le temps de se développer, la texture de recristallisation présente ainsi un développement de la composante Cube mais également une persistance de la texture de laminage. De plus, les composantes aléatoires de la texture de déformation ont également le temps de se développer et de macler comme la composante Cube, ce qui explique la valeur relativement élevée de la partie isotrope de la texture de recristallisation.

Enfin, pour la réduction de 55%, les différences d'énergie stockée sont trop faibles pour favoriser la composante Cube. Dans ces conditions, toutes les composantes de la texture de déformation peuvent se développer et comme la partie aléatoire de la texture de déformation présente déjà un fort pourcentage d'orientations aléatoires (55%), la texture de recristallisation tend à devenir isotrope.

II.2 Recristallisation du cuivre et effet des éléments d'addition

II.2.1 Le cuivre.

II.2.1.a Cinétique de recristallisation

Dans le cadre du stage post-doctoral de P. Gerber, une étude similaire à celle menée sur le système FeNi a été réalisée sur du cuivre de norme ISO Cu-OFE (Oxygen Free Electronic, contenant un taux d'impuretés inférieur à 100 ppm) laminé à froid industriellement pour deux taux de réduction de 70 et 90 %. La texture de l'état déformé est caractérisée par une forte fibre β en accord avec Hirsch et Lücke qui se renforce avec le taux de déformation. Après recristallisation complète, le cuivre laminé à 90%, présente une texture Cube alors que dans celui laminé à 70%, apparaît une texture mixte constituée de l'orientation Cube moins marquée et des orientations de déformations atténuées.

Pour les deux taux de réduction de 70 et 90 %, la recristallisation a été suivie *in situ* en prenant en compte l'évolution de l'intensité diffractée au centre de la figure de pôles $\{200\}$ (revenant à suivre l'évolution de l'orientation Cube au cours de la recristallisation), avec le temps de recuit à des températures fixes. Ces expériences ont été menées avec le four adaptable sur 6T1 du LLB.

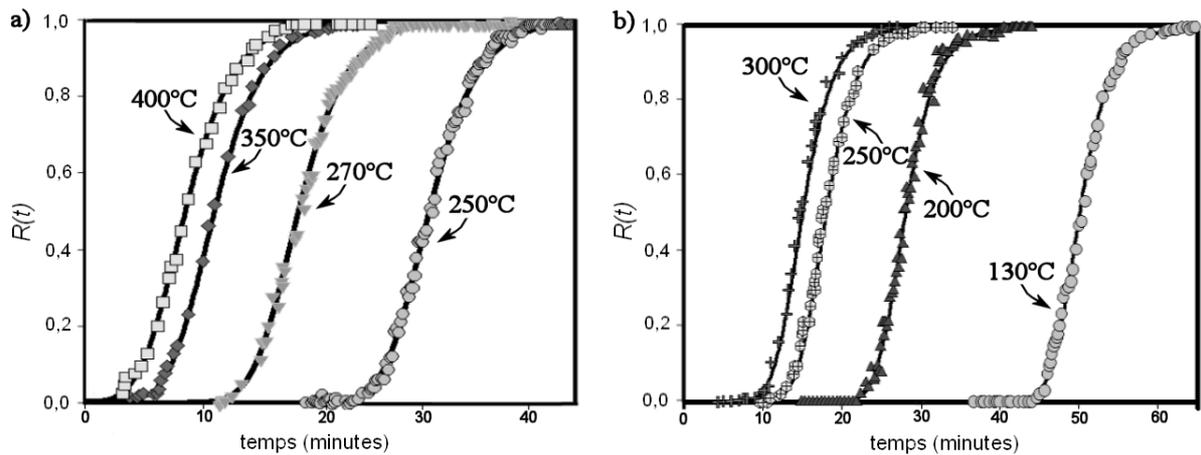


Figure 38 : Cinétiques de recristallisation mesurées par diffraction des neutrons en suivant l'évolution de l'intensité diffractée au centre de la figure de pôles {200} dans du cuivre pur laminé à froid à un taux de a) $\Delta=70\%$. b) $\Delta=90\%$.

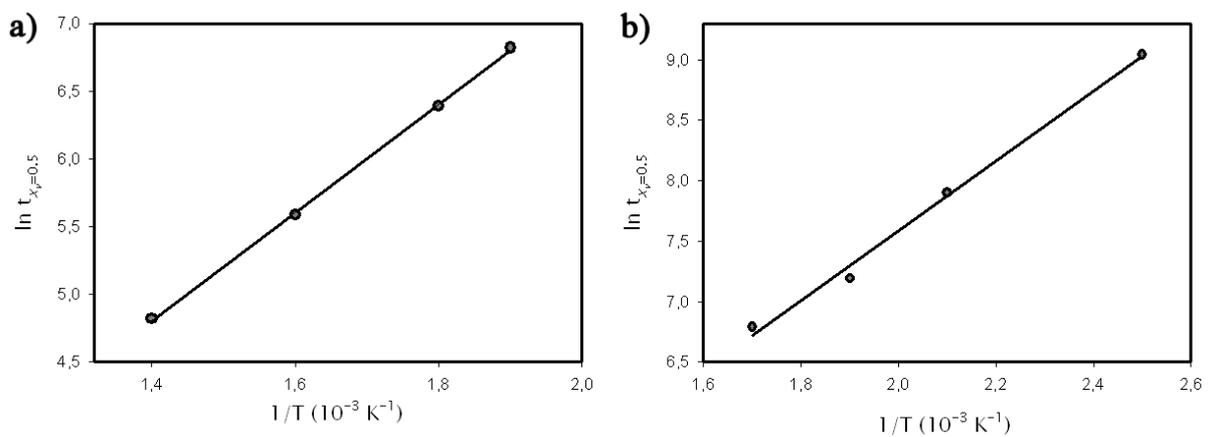


Figure 39 : Illustration de la qualité des données lors de la détermination de l'énergie d'activation ; tracés de $\ln(\text{temps correspondant à un facteur d'avancement égal à } 0.5)$ en fonction de $1/T$ pour a) $\Delta=70\%$. b) $\Delta=90\%$.

Les figures 38(a) et 38(b) présentent les évolutions de $R(t)$ avec le temps pour différentes températures (entre 130 et 300°C pour le matériau laminé à 90 % et entre 250 et 400°C pour le matériau laminé à 70%). Les valeurs d'énergie d'activation apparente sont obtenues à partir des courbes de $\ln(t_{R=0.5})$ vs $1/T$, $t_{R=0.5}$ étant le temps nécessaire pour atteindre un facteur d'avancement égal à 0.5. Les Figures 39 illustrent la qualité des données. Les énergies sont faibles de 34 kJ/mol (0.53 eV/at.) et de 24 kJ/mol (0.38 eV/at.) respectivement pour les taux de laminage de 70 et 90 %. Ces valeurs diminuent quand la déformation augmente. Elles peuvent être comparées avec l'autodiffusion des joints de grains (61 kJ/mol) et la diffusion de lacunaire (46 kJ/mol, 0.71 eV/at.). L'ordre de grandeur est le même.

Des mesures par DSC (DSC : Differential Scanning Calorimetry) ont été réalisées par Haessner *et al.* (1985) puis Krüger *et al.* (1992) sur du cuivre (de pureté moyenne 99.96%) laminé à froid à un taux proche de 90%. Ils ont trouvé des valeurs plus élevées, proches de 85 kJ/mol (1.3 eV/at.). Surholt *et al.* (1997) ont avancé pour le cuivre pur des énergies comprises entre 72 et 84 kJ/mol selon le taux d'impuretés. La différence peut provenir des techniques de mesure et/ou de la pureté du cuivre.

II.2.1.b : Cuivre tréfilé

Comme pour le laminage, nous avons appliqué une démarche analogue sur du cuivre ETP (Electrolytic Tough Pitch) ayant subi un tréfilage avec un taux de réduction de la section du fil de 51%, 71%, 90% et 94% représentant une déformation² comprise entre 0.73 to 2.84. La texture de déformation est cette fois caractérisée par deux fibres qui se renforcent avec la déformation : l'une très marquée de type <111> et l'autre <100> plus faible en accord avec Hibbard (1950). Durant la recristallisation, la fibre <111> tend à disparaître alors que la fibre <100> se renforce d'autant plus que le taux de déformation est élevé. Nous avons suivi la cinétique de recristallisation cette fois, *via* la disparition de la composante de déformation <111> entre 160°C et 300°C.

Après recristallisation, la texture de tréfilage évolue vers une fibre <100> majoritaire avec atténuation de la fibre <111>. L'acuité de la fibre <100> augmente avec le taux de tréfilage et pour 90% et 94% de réduction, la fibre <111> disparaît totalement. Les fibres <122> et <112> apparaissent, la première résultant d'un processus de maclage de la fibre <100> avec la relation cristallographique $60^\circ\langle 111 \rangle$, la deuxième pourrait être issue d'un phénomène de croissance anormale (Grant, 1985).

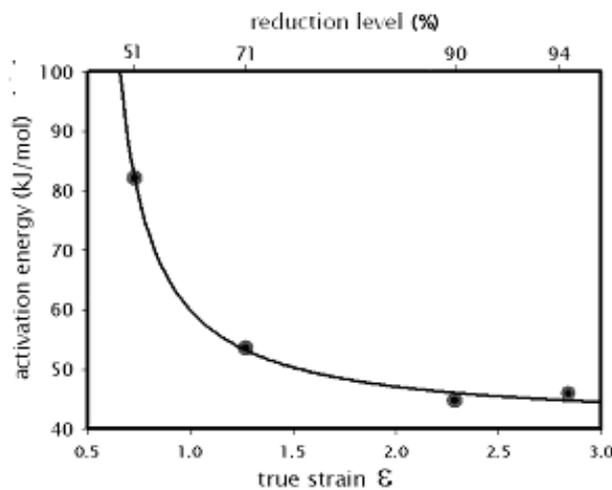


Figure 40 : Evolution de l'énergie d'activation de la recristallisation avec le taux de tréfilage dans du cuivre.

L'énergie d'activation décroît exponentiellement avec le taux de déformation. Pour 51% de déformation, l'énergie d'activation est de 83 kJ/mol et décroît jusqu'à 45 kJ/mol pour 90% de tréfilage. Cette valeur est supérieure à celle obtenue dans le cas d'une déformation par laminage (24kJ/mol pour 90% de réduction). Cette différence résulte certainement d'une restauration dynamique partielle durant la phase de laminage si aucun refroidissement n'a été imposé au matériau entre les passes de tréfilage. Il aurait été intéressant de déterminer l'énergie stockée dans les deux fibres principales de déformation pour le vérifier à une échelle globale. En tout état de cause, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles avancées dans la littérature.

II.2.2 Effet des impuretés

La cinétique de recristallisation du cuivre est ainsi très sensible à la présence d'impuretés même en très faible teneur, et d'oxygène présents sous différentes formes (atomes interstitiels, particules (Cu_2O et Cu_2S), ségrégation intergranulaire). Ainsi, 5ppm de soufre ou 1 ppm de plomb entraîne une nette augmentation de la température de recristallisation (Figure 41, Coutsouradis, 1974). A l'inverse, l'ajout de 100 à 200 ppm en poids d'oxygène accélère la recristallisation du cuivre (Ravichandra et Prasad, 1992 et Pops, 1994), sans interférer sur sa conductivité électrique à l'état final (Hérenghuel, 1960). Ces

² La déformation vraie est donnée par $\epsilon = \ln(D_i / D_f)$, D_i et D_f sont respectivement le diamètre initial et le diamètre après déformation du fil.

phénomènes suscitaient des interrogations fondamentales sur les mécanismes mis en jeu et posaient de sérieux problèmes aux sociétés productrices de fils de cuivre. En effet, les teneurs en impuretés pénalisantes sont très faibles, en dessous des limites fixées par les normes internationales définissant un cuivre pur de grade A.

Cette thématique a fait l'objet d'un projet Réseau National Matériaux et Procédés, *O.P.E.Fi.C.* "Optimisation des Procédés d'Elaboration de Fils de Cuivre" dont j'étais la coordinatrice. Il a réuni trois laboratoires de recherche: le LPCES (Université Paris 11), le LPMTM (Université Paris 13) et le LLB (CEA de Saclay), et deux sociétés industrielles : la Société de Coulée Continue du Cuivre (SCCC) et la Société Lensoise du Cuivre (SLC). La contribution du LLB a porté sur l'étude des textures, de l'énergie stockée ainsi que de la recristallisation. Ce travail avec une partie de l'analyse microstructurale par MEB/EBSD faite au LPCES, a constitué la thèse de Saâd Jakani (Jakani, 2004) que j'ai dirigée avec T. Baudin, entre janvier 2002 et décembre 2004.

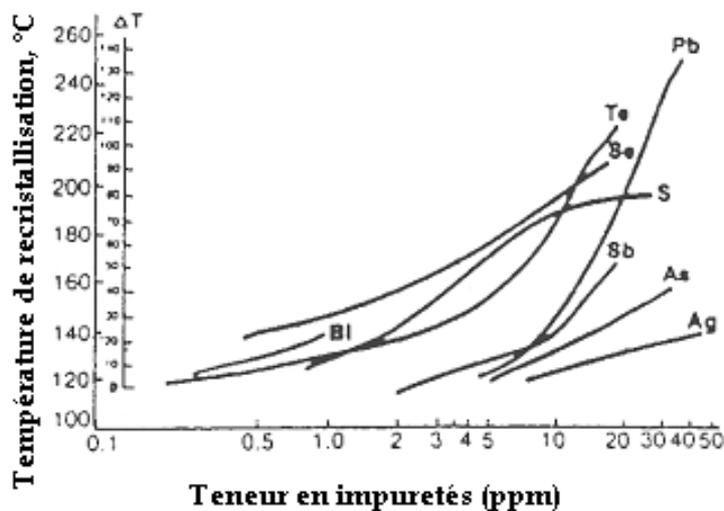


Figure 41 : Effets des impuretés sur la température de recristallisation du cuivre (Coutsouradis *et al.* 1974)

Les sociétés partenaires (SCCC et SLC) sont les seuls producteurs français de fil machine de cuivre à usage électrique par coulée continue. La teneur en impuretés des cathodes (matière première) étant déterminante pour les propriétés du fil, la SCCC a dû mettre au point un test qui permet d'effectuer une sélection en fin de chaîne d'élaboration sur l'aptitude au recuit du fil. Ce test consiste en une phase de tréfilage à froid avec réduction du diamètre de 8 mm à 6,3 mm en une passe suivi d'un recuit de 8 minutes à 260°C, qui permet une recristallisation totale du cuivre de qualité supérieure. Enfin, un test d'allongement à rupture (AR) est réalisé. La figure 42 illustre l'évolution du paramètre AR en fonction du temps de recuit à 260°C pour différentes qualités de cuivre. Un "excellent" cuivre présente une complète recristallisation et un AR proche de 40% après environ 8 min de recuit.

L'étude expérimentale a été réalisée sur cinq matériaux industriels de compositions chimiques différentes : un matériau de référence qualifié de très bon (noté Cu-réf), étudié précédemment à différents taux de tréfilage, deux matériaux présentant respectivement un fort pourcentage de soufre ([S]=8.7 ppm noté Cu-S) et de plomb ([S]=7 ppm, [Pb]=2.7 ppm noté Cu-SPb) et contenant environ 160 ppm d'oxygène; enfin, deux matériaux présentant un fort (270 ppm) et un faible (120 ppm) taux d'oxygène ont été également étudiés afin de préciser l'effet de cet élément. Ces matériaux ont fait l'objet de diverses caractérisations microstructurales pour les trois états relatifs au test d'aptitude au recuit : (i) laminé à chaud, (ii) tréfilé à froid à un taux de 38%, et (iii) partiellement ou totalement recristallisé.

Etant données les très faibles concentrations, l'observation directe de ces impuretés était très difficile, nous avons en fait étudié les *conséquences* de la présence de ces impuretés sur la microstructure de l'état déformé et sur les cinétiques et les mécanismes de la recristallisation.

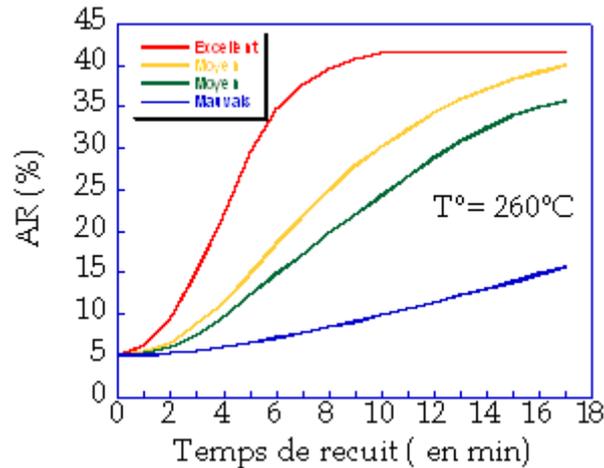


Figure 42 : Evolution du taux d'allongement à rupture en fonction du temps de recuit à 260°C ultérieur à un tréfilage à froid de 8 à 6,3 mm, pour différentes qualités de cuivre.

A l'état brut en fin de chaîne, c'est-à-dire après laminage à chaud, la microstructure est complètement recristallisée, très hétérogène dans la section du fil, et comportant une forte proportion de macles de recuit, quelle que soit la composition chimique des matériaux. Lorsque le taux d'impuretés augmente, la taille de grains tend à diminuer. La texture est constituée de fibres partielles (i.e. $\langle 001 \rangle // DN$ et $\langle 111 \rangle // DN$) très peu accusées.

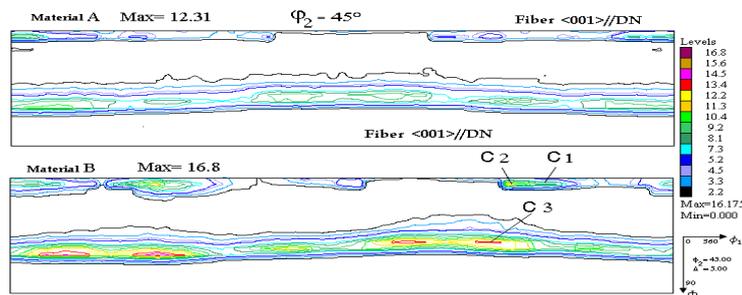


Figure 43 : Coupes à $\phi_2=45^\circ$ des ODF mesurées après tréfilage à froid dans le matériau de référence (Cu-réf) et dans celui chargé en soufre (Cu-S). Les renforcements principaux annotés sont C1: $\{001\}\langle 110 \rangle$; C2: $\{001\}\langle 120 \rangle$ and C3: $\{111\}\langle 112 \rangle$.

La texture de l'état déformé est caractérisée par les fibres $\langle 001 \rangle$ (minoritaire) et $\langle 111 \rangle$ (majoritaire) dont l'acuité augmente avec le taux d'impuretés (Figure 43). L'énergie stockée est comprise entre 1.8 - 4.6 J/mol (Tableau 5) et elle augmente avec la teneur en impuretés. Elle est plus élevée dans les cristallites appartenant à la fibre $\langle 111 \rangle$ que dans ceux appartenant à la fibre $\langle 001 \rangle$ mais la différence d'énergie entre ces deux fibres s'amenuise quand le taux d'impuretés augmente.

	$\langle 111 \rangle$ fiber	$\langle 001 \rangle$ fiber	$E^{\langle 111 \rangle} - E^{\langle 001 \rangle}$
Cu-réf	3,6	1,8	1.8
Cu-S	4,6	3,8	0.8

Tableau 5 : Energie stockée (J/mol) dans le cuivre de référence et dans celui chargé en soufre en fonction de l'orientation cristallographique des cristallites. Après un tréfilage à froid correspondant à un taux de réduction de 38%

Ces résultats corroborent les observations par Microscopie Electronique en Transmission qui ont montré une sous-structure dite cellulaire avec des cellules de dislocations mieux définies au sein des grains d'orientation $\langle 001 \rangle // \text{DN}$ que dans ceux de la deuxième orientation $\langle 111 \rangle // \text{DN}$.

De même, en présence d'impuretés, les cellules de dislocations appartenant à l'orientation $\langle 100 \rangle$ contiennent beaucoup plus de dislocations isolées et leurs parois sont diffuses. En outre, la taille moyenne des cellules de dislocations est plus faible que dans le cuivre de référence (Figure 44).

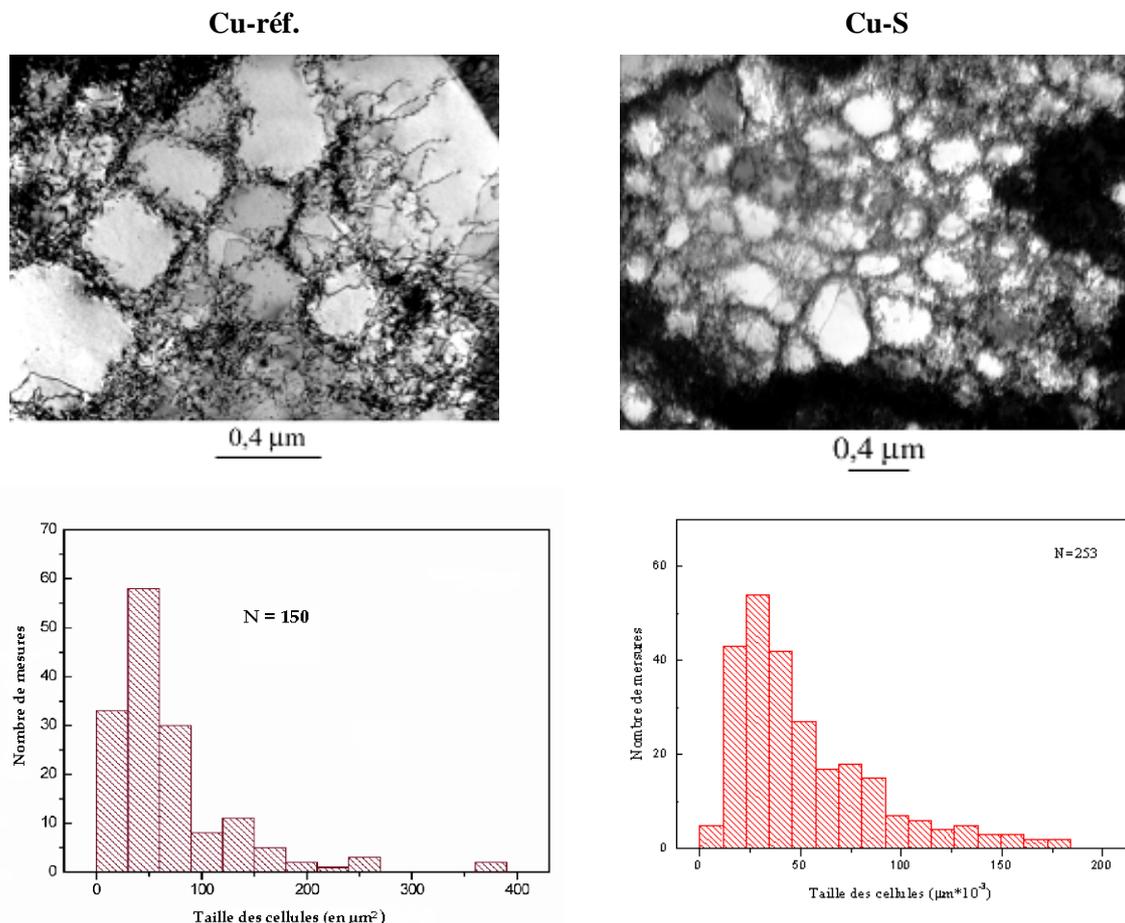


Figure 44 : Sous-structure de déformation des grains d'orientation $\langle 001 \rangle$ et distribution de taille des cellules de dislocations dans le matériau de référence et dans celui chargé en soufre (Cu-S). La taille moyenne des cellules de dislocations est de $0,07 \mu\text{m}^2$ et $0,05 \mu\text{m}^2$ respectivement dans Cu-réf et Cu-S.

Ces résultats montrent clairement que, la restauration dynamique partielle, observable dans les grains $\langle 100 \rangle$ du cuivre de référence est moins avancée en présence d'impuretés.

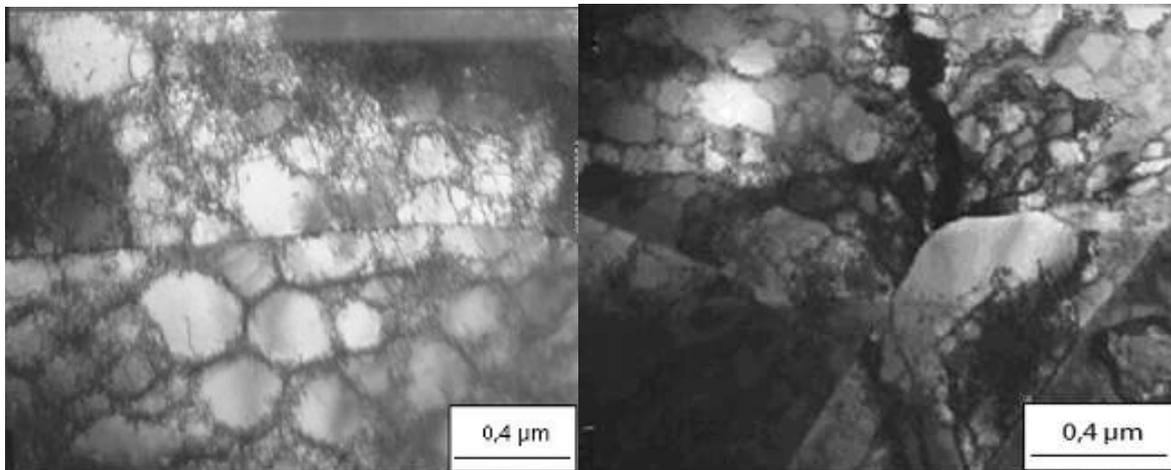
Lors de la recristallisation, étant donné le faible taux de déformation (38%, $\epsilon = 0.24$), aucune nouvelle composante de texture n'apparaît mais l'acuité de la fibre $\langle 111 \rangle$ s'atténue fortement au profit des orientations aléatoires. Le maintien de la fibre $\langle 001 \rangle$ est observé.

Dans les tout premiers stades de la recristallisation observés par MET, la restauration dans les grains de type $\langle 001 \rangle$ avec coalescence des cellules voisines est clairement visible dans les grains et dans les zones proches des joints. C'est certainement la germination aux joints de grains, qui est favorable au développement du germe $\langle 001 \rangle$ du fait de la forte désorientation et de la différence d'énergie stockée entre le germe potentiel et le grain voisin.

Dans notre cas, l'énergie stockée étant plus faible dans les grains $\langle 001 \rangle$, les cellules $\langle 001 \rangle$ tendent à se développer en premier. Cependant, le taux de déformation étant faible et les variations d'énergie stockée entre toutes les orientations peu importantes, toutes les autres orientations peuvent se développer selon le même mécanisme : création d'un germe par coalescence et/ou croissance de

cellules, et migration des joints favorisées par la désorientation et la différence d'énergie stockée mais avec un retard pris lors de la restauration dynamique. Ceci explique que la texture de recristallisation n'est pas majoritairement $\langle 001 \rangle$, mais conserve les composantes principales de l'état déformé. La fraction volumique de cristallites appartenant aux deux fibres $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ tend à diminuer, alors que celle des orientations aléatoires augmente notablement (de l'ordre de 80%) pour le matériau de référence. Ces orientations proviennent non seulement de la croissance d'orientations présentes initialement, mais aussi du mécanisme de maclage qui génère de nouvelles orientations.

Les matériaux chargés en impuretés présentent globalement un comportement identique au cuivre de référence mais avec une cinétique de recristallisation d'autant plus lente que la teneur en impuretés augmente. Une augmentation du temps d'incubation est imputable au fait que la sous-structure cellulaire est moins bien formée durant le tréfilage du matériau. La présence des impuretés (en solution solide ou sous forme de petits précipités) gêne le mouvement des dislocations et/ou des sous-joints. D'autre part, la phase de coalescence/croissance des cellules est également ralentie dans les matériaux les plus chargés en impuretés pour les mêmes raisons. Cela a donc pour effet de ralentir la restauration, et par conséquent la formation des germes au sein de la matrice de cuivre. Une hypothèse de ralentissement de la mobilité des joints de grains en présence d'impuretés peut être également formulée pour expliquer une vitesse de croissance de grains ralentie.



a)

b)

Figure 45 : Micrographies MET dans le matériau cuivre chargé en oxygène (270ppm) tréfilé à froid : a) Cellules de dislocations équiaxes à l'intérieur d'un grain d'orientation $\langle 001 \rangle$, b) Zone vide de dislocations (restauration dynamique).

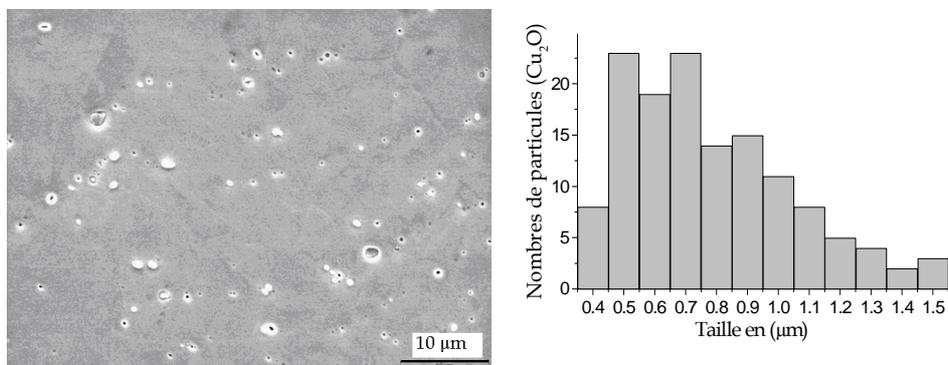


Figure 46 : Micrographie MEB et distribution de la taille des précipités dans le cuivre chargé en oxygène.

L'ajout d'oxygène a engendré une nette accélération de la recristallisation. A l'état déformé, la seule différence a été relevée à l'échelle du MET. En plus des cellules de type $\langle 001 \rangle$ bien formées comme dans le cuivre de référence, la sous-structure du matériau chargé en oxygène, présente des régions

exemptes de dislocations (Figure 45) signe d'un processus de restauration dynamique lors du tréfilage. Notons que ce processus n'a pas été observé auparavant dans les autres matériaux après l'étape de tréfilage.

A des états partiellement recristallisés, les résultats d'EBSD ont montré que la fraction recristallisée par unité de surface augmente avec la teneur d'oxygène.

D'après ces résultats et les données de la littérature, deux mécanismes différents peuvent être avancés pour expliquer l'effet de l'oxygène sur la cinétique de recristallisation du cuivre :

- Les observations réalisées en MEB (Figure 46) ont montré que la taille moyenne des précipités est inférieure à 1 μm , taille normalement requise pour envisager un mécanisme de germination stimulée par la présence des particules d'oxydes Cu_2O (PSN). Le principe de ce mécanisme est que lors de la déformation plastique, de fortes densités de dislocations se développent dans les zones proches des particules présentes dans le matériau, devenant ainsi des sites de germination. Bien que Kozyrev *et al.* (1980) affirment que la présence d'oxygène augmente le taux de germination et que Hansen (1975) ait observé une accélération de la recristallisation dans le cas de particules SiO_2 de taille inférieure (supérieure à 0,5 μm), nous n'avons pas observé de trace expérimentale de ce mécanisme ni par EBSD ni par MET.
- L'oxygène peut se combiner avec les impuretés nocives pour les précipiter sous forme d'oxydes métalliques, d'où une diminution de la température de recristallisation. Cette hypothèse est en accord avec nos observations de la sous-structure de l'état tréfilé du matériau chargé en oxygène.

Par ailleurs, Doherty et Martin (1962) ont montré que la présence de particules de $\theta\text{-CuAl}_2$ de taille moyenne comprise entre 25 nm et 1 μm , engendrent des effets opposés sur la cinétique de recristallisation. L'énergie stockée lors de la déformation est plus importante mais les phénomènes de piégeage ou d'ancrage diminuent la mobilité des joints et sous-joints (Mandal et Baker, 1997).

Nos expériences ont montré au contraire, dans le matériau dopé en oxygène, des valeurs d'énergie stockée du même ordre que dans le cuivre de référence après tréfilage. Ceci est en accord avec les résultats de Backer *et al.* (1994) qui montrent que les particules de Cu_2O n'influaient pas sur l'énergie globale stockée par les grains.

La seule explication cohérente avec nos observations est le piégeage des impuretés dans les oxydes.

II.3 Recristallisation d'alliages de cuivre : les laitons et les bronzes

Les alliages de cuivre de type Laiton et à un degré moindre de type Bronze présentent un grand intérêt industriel. Les laitons, alliages de cuivre les plus fabriqués, sont des alliages à base de cuivre contenant entre 5 et 45 % de zinc. D'autres éléments d'addition, comme le plomb, leur confèrent des propriétés particulières. Par rapport au cuivre, l'intérêt majeur de ce type d'alliage réside dans la modification notable des propriétés mécaniques, physiques et chimiques avec la composition. Par exemple, la résistance à la traction et la limite élastique tendent à augmenter avec la teneur en Zn.

Les bronzes sont essentiellement des alliages de cuivre et d'étain, bien que le terme bronze soit appliqué parfois, mais improprement, à d'autres alliages cuivreux. La teneur en étain des alliages industriels est comprise entre 3 et 20 %. Aux teneurs plus élevées, les bronzes deviennent de plus en plus fragiles et sont alors réservés à des emplois très particuliers, comme la fabrication des cloches par exemple, qui contiennent 20 à 25 % d'étain.

Nous avons étudié deux alliages de bronze $\text{CuSn4}\%P$ et $\text{CuSn9}\%P$ (la teneur en P est comprise entre 0.01 et 0.35%) ainsi qu'un alliage de laiton $\text{CuZn15}\%$.

II.3.1 Etude des alliages de bronze

Les alliages de bronze ont été laminés à froid à différents taux de réduction : 20, 40, 60, 80 et 88%. Les deux matériaux présentent exactement le même comportement : à faible taux de laminage, l'orientation Cuivre apparaît aussi marquée que les composantes B et G. Ces dernières se renforcent au cours de la déformation pour atteindre 15% en fraction volumique (Figure 47). L'orientation Cuivre voit sa fraction volumique augmenter légèrement jusqu'à 40% de déformation puis diminue très nettement aux forts taux de laminage (4% pour un taux de 88%). La texture est donc constituée à forts taux de laminage de la fibre α , en accord avec la faible valeur de l'énergie de faute d'empilement γ_{SFE} que nous avons estimé d'après les travaux de Goswami *et al.* (1966), à environ 35 mJ/m^2 et 25 mJ/m^2 respectivement pour les alliages CuSn4P et CuSn9P.

Les mesures d'énergie stockée révèlent dans le **CuSn4P**, un niveau similaire entre les différentes orientations cristallographiques pour un taux de déformation donné (excepté pour le 20% où l'orientation Cuivre présente un niveau d'énergie plus faible). En revanche, l'énergie stockée augmente avec le taux de déformation jusque 60%, taux au-delà duquel elle atteint 16 J/mol pour les 3 orientations B, C et G. Avec l'augmentation du taux d'étain, les niveaux d'énergie sont plus élevés mais le fait marquant est l'apparition de variations entre les orientations: les composantes, habituellement associées à la recristallisation, BR et Cube à un degré moindre, présentent des énergies plus importantes (23 et 26 J/mol resp.) que l'orientation de déformation B (18 J/mol). Après recristallisation, il n'y a pas développement ni de la Cube ni de la BR, seulement une diminution globale mais inhomogène des composantes principales de déformation (Figure 47). En effet la composante B s'atténue très fortement alors que la composante G diminue en proportion moins importante.

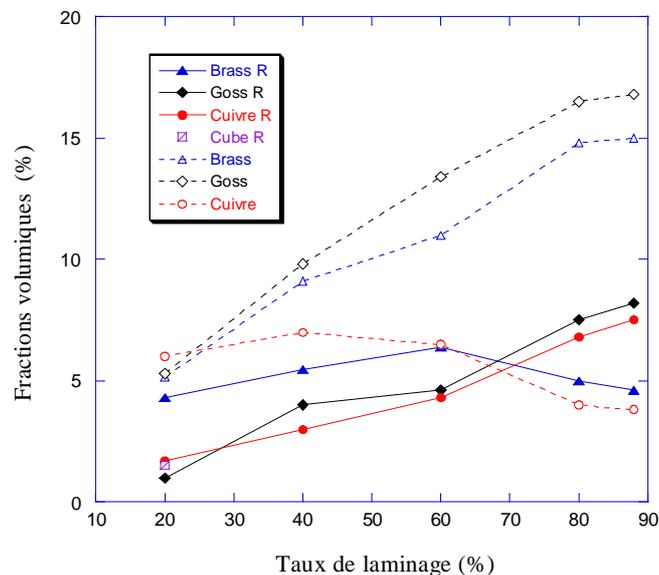


Figure 47 : Evolution des fractions volumiques associées aux orientations préférentielles dans un alliage CuSn4P à l'état laminé et recristallisé (R) en fonction du taux de laminage.

Dans le CuSn9P, après recristallisation, une nette diminution des composantes de texture n'est observée qu'à partir de 60% de déformation qui est l'état le moins texturé. A fort de déformation (86%), les composantes G et Cuivre se renforcent. Le plus fort taux de déformation se distingue également par l'apparition de la composante BR avec une fraction volumique associée non négligeable (5%).

Nos résultats ont montré clairement que bien que ces alliages présentent une texture de déformation similaire, la répartition d'énergie stockée est différente et les textures de recristallisation différent

également avec apparition, à fort taux de laminage, de la composante BR, déjà connue dans le cas du Laiton, dans l'alliage de bronze le plus chargé en étain.

L'étude de la cinétique de recristallisation dans l'alliage CuSn4P à des températures comprises entre 350°C et 420°C ont permis d'estimer l'énergie d'activation à 173, 144 et 141 kJ/mol respectivement pour un taux de laminage de 40, 60 et 80%. Ces valeurs diminuent bien avec le taux de laminage mais sont très supérieures à celles mesurées dans le cuivre. Huang *et al.* (1997) avait constaté que l'ajout de 2% at. d'étain n'engendre pas de variation importante de l'énergie d'activation de recristallisation dans du cuivre (99.99%). Encore une fois, pour interpréter l'importante différence d'énergie avec le cuivre, nous pouvons certainement incriminer la présence de Pb dans ces alliages de Bronze.

II.3.2 Etude des alliages de laiton

D'après l'article de Zhao *et al.* (1995), l'énergie de faute d'empilement de l'alliage CuZn15% peut être estimée à environ 30 mJ.m⁻² comparable à celle de l'alliage CuSn4P.

L'alliage CuZn15% laminé à froid jusqu'à 80 et 90% présente une texture composée essentiellement des composantes Bs et G avec une acuité élevée et une fraction volumique de 15%. L'orientation Cuivre est atténuée mais stable. Enfin, il y a la présence marquée de l'orientation S caractéristique de la fibre β ($F_v=7\%$). Entre 80 et 90% de déformation, peu de différences sont relevées excepté un léger renforcement de la composante B pour le plus fort taux de laminage.

Concernant l'énergie stockée, il n'y a pas de différence notable entre 80 et 90% de déformation pour cet alliage. Les orientations préférentielles de laminage, B, S et C présentent les niveaux d'énergie les plus élevés (de 12 à 14 J/mol environ) dès 80% de déformation. Les grains d'orientation Goss, BR et Cube stockent une énergie deux fois plus faible que les autres orientations. Ce point diffère du comportement observé dans CuSn4P (Tableau 6).

Orientation	CuSn4P					CuZn15	
	20%	40%	60%	80%	88%	80%	90%
Brass {110}<1-12>	9	12,5	15	16	16	13.7	12.2
Goss {110}<001>	10	12,5	15	16,5	16	8.2	7.56
Cuivre {112}<11-1>	5	11	14	17	16	12.8	12.2
S {231}<3-46>						14.6	14.1
Cube {100}<001>						8.6	8.8
BR {236} <385>						7.3	6.8

Tableau 6 : Energie stockée (J/mol) par orientation cristallographique mesurée par diffraction des neutrons dans les alliages CuSn4P et CuZn15 après laminage à froid.

Après recristallisation, pour les deux taux de déformation, la texture a un caractère très dispersé avec une série de composantes en fraction volumique équivalente (5%) : Cube, BR, C,S, {110}<1-10> et {031}<100>. Ce résultat est en accord avec les travaux de Virnich et Lücke et de Hirsch qui prévoyaient qu'entre 3 et 15%, une série complexe d'orientations. Le processus de maclage de recuit très actif dans les matériaux de faible γ_{SFE} explique en partie l'existence de multiples composantes. Gerber (2002) avait mis en évidence par EBSD un mécanisme de germination multiple polygranulaire dans ce matériau qui conduirait à la croissance d'un ensemble d'orientations sans que le développement de certaines en particulier soit assuré. Dans ce cas, la variation d'énergie stockée entre les composantes Cube, BR et les orientations de déformations, n'est pas un critère suffisant.

Les énergies d'activation sont égales à 36 et 26 kJ/mol respectivement pour les deux taux de déformations 80 et 90% soit du même ordre de grandeur que celle déterminée dans le cuivre.

II.4 Conclusions

Nous avons étudié la recristallisation statique dans différents alliages de structure cubique à faces centrées. Nous avons montré que le cuivre pur et l'alliage FeNi, présentent une texture de déformation en accord avec leurs fortes valeurs de γ_{SFE} . L'énergie stockée lors de la déformation augmente avec les éléments d'addition et avec le taux de déformation. Un effet de saturation à forts taux est observable. Ce résultat est vrai pour tous les matériaux étudiés.

La répartition d'énergie est hétérogène avec un minimum dans les grains d'orientation Cube correspondant à un état partiellement restauré durant la déformation. Cette différence d'énergie leur permet de croître plus rapidement essentiellement par le mécanisme de "Bulging". En cas de faibles déformations, la différence d'énergie entre orientations étant plus faible, les autres orientations peuvent se développer et induire une texture isotrope. Les impuretés n'ont pas d'effet sur les mécanismes mis en jeu mais en revanche, agissent sur la mobilité des dislocations et des joints et ainsi retardent la restauration partielle des cristaux de type Cube et la recristallisation globale.

L'addition d'éléments d'alliage dans le cuivre provoque des variations importantes de comportement en recristallisation. En ajoutant de l'étain (5%) ou du zinc (15%), l'énergie de faute d'empilement diminue jusqu'à environ 20 à 30 mJ.m⁻². Bien que les textures de déformation soient du même type, la quantité et la répartition d'énergie stockée varient radicalement d'un matériau à un autre. En présence d'étain, l'énergie stockée est plus importante mais sa répartition quasi-homogène. Dans le laiton, des variations d'énergies sont observées entre les composantes mais sans grande influence sur l'évolution des composantes de recristallisation.

Enfin, les mesures de cinétique de recristallisation font apparaître qu'un apport en Zn (15%) n'a que peu d'effet sur l'énergie d'activation qui reste proche de celle du cuivre pur. Ces valeurs sont d'avantage en accord avec celle correspondantes à l'autodiffusion qu'avec les données déduites de mesures par DSC de la littérature. En revanche, dans les bronzes, la forte augmentation de l'énergie d'activation du processus de recristallisation doit être due à la présence de plomb, connu pour ségréger aux joints de grains.

En résumé, la recristallisation des alliages de cuivre n'est pas uniquement interprétable par la distribution de l'énergie stockée mais l'aspect cinétique *via* la mobilité des joints de grains est un facteur prédominant dans les alliages de bronze. La présence d'un élément d'addition peut alors renforcer l'énergie stockée en diminuant la mobilité des dislocations et donc agir sur la phase de restauration dynamique. Par le même mécanisme, la recristallisation est ralentie. Le mécanisme à l'origine de l'évolution des composantes de texture lors de la recristallisation n'est alors pas identifié dans les alliages de bronze et laitons. Pour compléter cette étude, les énergies d'activation dans le cuivre en présence de soufre et de plomb doivent être déterminées (les mesures sont faites, le traitement des données est en cours) ce qui permettra de comprendre la cinétique de précipitation dans les alliages CuSn. Evidemment, une étude fine de la microstructure de déformation ainsi que des premiers germes de recristallisation par MEB/EBSD est fondamentale pour comprendre les mécanismes.

III Apport de la diffraction des neutrons dans l'analyse des textures cristallographiques: Conclusions et Perspectives

III.1 Conclusions

Dans cette partie dédiée au domaine des textures cristallographiques, j'ai présenté, dans un premier temps, mon apport dans la mise au point de mesures *in situ* en température et de l'évaluation de l'énergie stockée. Je pense avoir contribué à valoriser la technique en démontrant les capacités de ce type de mesures dans des études du phénomène de recristallisation.

Ainsi, l'évaluation de l'énergie stockée est dorénavant régulièrement utilisée par la communauté scientifique pour comprendre les mécanismes de recristallisation ou de déformation. C'est la seule technique expérimentale qui permet la détermination de la répartition de l'énergie en fonction de l'orientation cristallographique. Cette donnée est particulièrement importante comme paramètre d'entrée dans les calculs de type Monte Carlo portant sur l'évolution des textures lors de la recristallisation (Baudin *et al.*, 2000). Bien que le traitement mathématique et certaines hypothèses dans l'approche mécanique soient discutables, ces mesures ont apporté des résultats cohérents. Néanmoins, le traitement des données expérimentales doit être amélioré sur plusieurs points : l'ajustement des pics avec des formalismes plus sophistiqués, la prise en compte de la contribution des défauts d'empilement dans les structures c.f.c., le calcul de la fonction de distribution de type FDES.

Les mesures de cinétique de recristallisation *via* le suivi d'un pôle de texture particulier lors de recuits isothermes apportent aussi des informations importantes sur la phase d'incubation, la croissance des germes et son caractère orienté ou non. L'énergie d'activation du processus de recristallisation est déterminée aisément. L'étape ultérieure consistera à approfondir l'exploitation des cinétiques. Plusieurs modèles ont été développés comme l'approche classique de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (Christian, 1975), ou une détermination de la distribution d'énergie d'activation (Krüger, 1992). Très récemment, Zurob *et al.* (2006) ont proposé un modèle qui permet d'extraire des courbes de cinétique une description de la phase de germination, avec en particulier, une détermination du temps d'incubation, le seuil de déformation et la température critique.

Je suis convaincue que la diffraction des neutrons est une technique indispensable pour obtenir une description précise et globale de l'état de texture d'un matériau mais insuffisante pour comprendre l'origine et les mécanismes de formation ou d'évolution des textures. Elle doit être couplée à des études locales, soit par diffraction du rayonnement synchrotron qui peut apporter une description intragranulaire et environnementale du grain, soit par Microscopie Electronique à Balayage et en Transmission qui donne une description de la microstructure et des orientations cristallographiques à une échelle respectivement mésoscopique et microscopique. En effet, la répartition des joints, des zones de forte densité de dislocations et la localisation des germes sont des paramètres cruciaux pour la compréhension des mécanismes de déformation ou de recristallisation. Le développement, ces dernières années, des techniques de caractérisation locale ont provoqué un désintérêt pour les techniques classiques de diffraction des rayons X ou des neutrons. Mais aujourd'hui, les approches multi-échelles deviennent indispensables et ces différentes techniques doivent être considérées comme complémentaires et non concurrentes.

Dans un deuxième temps, j'ai présentée une partie de l'activité scientifique que j'ai développée ces dix dernières années au LLB, dynamisée par la contribution de collaborateurs extérieurs et de nombreux étudiants (post-doctorants, doctorants et stagiaires). Parmi les différentes thématiques sur lesquelles j'ai travaillé, j'ai choisi d'orienter principalement ma propre recherche vers les études du phénomène de recristallisation. J'ai illustré mon apport dans la compréhension des mécanismes de recristallisation, dans les matériaux de structures cubique à faces centrées, par quelques exemples d'études réalisées sur un alliage FeNi50%, sur du cuivre et certains de ses alliages.

Ces travaux montrent toute la complexité des mécanismes intervenant dans l'évolution de la texture de recristallisation. Les hypothèses et théories concernant l'étape de recristallisation sont diverses et tentent d'expliquer, avec plus ou moins de succès, les évolutions microstructurales et texturales observées expérimentalement. Cependant tous les travaux s'accordent à dire que l'énergie stockée lors de la déformation joue un rôle majeur dans les étapes de germination et de croissance des nouveaux grains. Dans le cas des alliages à haute et moyenne valeur d'énergie de faute d'empilement (FeNi50%, et le cuivre), nos conclusions abondent dans ce sens. Nous avons mis en évidence l'importance du taux et de la répartition de l'énergie stockée sur l'évolution des composantes de texture lors de la recristallisation, en particulier sur le développement de la composante Cube.

Dans le cuivre, dans le cadre du projet RNMP OPEFiC, nous avons clairement identifié que le mécanisme de recristallisation n'est pas modifié par la présence d'impuretés, le mode d'action de ces dernières se résumant à faire obstacle aux mouvements des dislocations et des joints de grains. Quant aux alliages cuivreux à faible énergie de faute d'empilement, la nature et certainement la teneur en élément d'addition induisent des comportements différents de celui du cuivre. Les évolutions de texture ne peuvent pas être simplement expliquées par le développement des composantes de moindre énergie. L'identification des mécanismes, particulièrement dans les alliages de bronze, nécessite une caractérisation microstructurale à une échelle locale de l'état déformé et des premiers stades de la recristallisation.

III.2 Perspectives

Pour aborder l'avenir et les perspectives de ma recherche, en plus d'une continuité logique des travaux décrits, je souhaite développer trois axes principaux qui sont, en fait, interconnectés.

III.2.1 Les évolutions de textures lors de transformations de phase

J'avais abordé cette thématique dans un alliage de titane (β cez) en collaboration avec le LPCES. Nous avons obtenus des résultats intéressants mais le titane n'est pas un bon candidat pour des études par diffraction neutronique du fait d'une diffusion incohérente très importante. Je souhaiterais vivement étudier les transformations de phase dans d'autres matériaux.

Les alliages de zirconium présentent des transformations de phase similaires aux alliages de titane. En effet, vers 860°C, se produit la transformation de phase allotropique $\alpha_{h.c.} \Rightarrow \beta_{c.c.}$. Selon les traitements thermiques, les séquences de précipitation et les microstructures varient. L'étude des filiations des composantes de texture lors des transformations de phase induites par différentes voies, sur des matériaux déformés ou non, présente un grand intérêt scientifique, notamment pour vérifier si les composantes de texture satisfont, dans tous les cas, les relations d'orientation entre les phases. Les résultats pourront être confrontés aux prédictions de Gey *et al.*, (2002), concernant la sélection de certains variants dans les relations de Burgers liant la phase mère $\alpha_{h.c.}$ à la phase fille $\beta_{c.c.}$. Par ailleurs, pour l'industrie nucléaire, cette thématique rentre dans le cadre des études du couplage entre les évolutions structurales, plus précisément la texture, et les propriétés mécaniques lors de simulations de transitoires en température de type Accidentel par Perte de Réfrigérant Primaire. Au cours de ces transitoires, le matériau de gainage (alliage de zirconium) subit une évolution rapide de la température associée à une augmentation de la pression interne. Il est indispensable de connaître l'évolution des textures dans ce type d'alliages lors de transition entre les phases α et β au chauffage et au refroidissement pour différentes cinétiques et pour un état de contrainte donné.

Dans le domaine d'étude des transformations de phases, les alliages à mémoire de forme présentent un grand intérêt scientifique par leurs propriétés remarquables et leur champ d'application très étendu. Ayant acquis une expérience des alliages cuivreux, c'est naturellement que j'ai choisi d'étudier un matériau AMF à base de cuivre.

III.2.2 Un alliage à mémoire de forme : CuAlBe

Ce sujet est en cours de développement au LLB et fait l'objet de la thèse de T.D. Vu en collaboration avec l'ENSAM Paris.

L'effet mémoire de forme a été découvert en 1932 par Chang et Read sur un alliage or-cadmium. Cet effet fut ensuite observé en 1938 sur un alliage de cuivre-zinc, puis en 1963, sur un alliage de nickel-titane. Ces matériaux ont trouvé de nombreuses applications dans divers domaines industriels comme l'aéronautique, le biomédical, l'automobile, l'habillement... Au cours des 30 dernières années, divers travaux scientifiques ont été menés afin de mettre au point de nouvelles classes d'alliages (Nickel-Titane, Cuivreux et Ferreux), de déterminer les phénomènes de fatigue et de vieillissement... L'expérience acquise au cours de ces années permet désormais de réaliser des dispositifs fiables (Duerig *et al.*, 1990 ; Patoor *et al.*, 1994).

Les alliages à mémoire de forme (AMF) subissent une transformation de phase (de type martensitique) qui conduit à un changement de forme macroscopique suite à une modification de température. Les évolutions microstructurales dues à l'effet thermique des AMF cuivreux ont été étudiées par divers auteurs (Warlimon *et al.*, 1974; Planes *et al.*, 1991). Cependant, l'application d'un chargement mécanique sur des AMF peut également faire apparaître le phénomène de changement de phase, avec ou sans apport thermique. Cet effet mécanique est resté peu étudié jusqu'à présent (récemment Kaouache, 2006). Pourtant, tout procédé d'élaboration des AMF cuivreux peut induire un changement de phases. Il en résulte un état mécanique résiduel caractérisé en particulier par la présence des contraintes internes qui influencent fortement la microstructure et les propriétés d'utilisation de ces AMF.

Il est donc indispensable d'étudier finement la microstructure, au sens large du terme, à l'échelle microscopique et/ou mésoscopique (changement de phases, texture cristallographique, densité des défauts cristallins et énergie stockée par orientation cristallographique) en même temps que l'état mécanique à l'échelle macroscopique (déformation et contraintes résiduelles) dans chacune des phases présentes dans les AMF. Dans le cadre de la thèse, D.T. VU (directeur de thèse V. Ji) étudiera la relation entre la microstructure, le comportement mécanique et les contraintes internes dans l'alliage CuAlBe, afin élucider les effets mécaniques sur le changement de phase et les propriétés associées.

Une étude classique du comportement de ce matériau lors d'une déformation par laminage ainsi que sous traitement de recristallisation sera réalisée en fonction du taux de réduction. Les résultats seront comparés avec ceux que nous avons obtenus sur les alliages cuivreux. L'évolution, *in situ*, de l'état microstructural et mécanique des AMF cuivreux sera suivie sous chargement mécanique. Les mesures de diffraction *in situ* réalisées avec la machine de traction adaptée au berceau d'Euler des diffractomètres dédiés à la détermination des textures et des contraintes résiduelles, nous permettent de déterminer, en fonction de la charge, la variation des proportions relatives des phases, l'évolution de la densité des défauts (à l'échelle microscopique), la variation de texture de chacune des phases, et la loi de comportement (relation contrainte et déformation) macroscopique. Plus précisément, nous développons une méthodologie pour quantifier les hétérogénéités de déformation élastique et plastique en fonction de l'orientation cristallographique. Cet aspect constitue à lui seul un thème de recherche.

III.2.3 Etude des hétérogénéités de déformation

Depuis quelques années, j'oriente une partie de mon activité vers le domaine des déformations auquel peuvent être rattachées les analyses d'énergie stockée. Il y a quelques années, dans le cadre d'une collaboration avec J.L. Béchade et O. Castelnau (Letouzé *et al.*, 2002), une étude de l'hétérogénéité de déformation élastique induite par une déformation plastique et/ou un chargement thermique avait été

réalisée sur 6T1 dans des alliages de Zr. Ce travail avait démontré que la diffraction neutronique apporte une analyse statistique des déformations élastiques associées aux contraintes résiduelles, mais également, une analyse de leurs fluctuations au sein du volume étudié. Ces données mécaniques peuvent alors être extraites respectivement de la position et de la forme des raies de diffraction. D'autre part, la distribution en volume des contraintes résiduelles peut être obtenue à partir modèles micromécaniques (modèles prenant en compte *via* un passage du monocristal au polycristal adapté, la texture de l'agrégat polycristallin et les systèmes de déformation activés), en particulier dans le cas des comportements non-linéaires (i.e. le comportement élastoviscoplastique rencontré en fluage). La qualité des résultats obtenus expérimentalement en termes de déformation moyenne par classe d'orientation (erreur de l'ordre de 10^{-4}) a permis de conclure sur la pertinence de la méthode de linéarisation choisie.

Avec l'adaptation d'une machine de traction sur le diffractomètre 6T1, de nouveaux axes de recherche sont développés autour des hétérogénéités de déformation. Pour développer des modèles mécaniques véritablement prédictifs, il est primordial de prendre en compte les hétérogénéités de déformation. La diffraction des neutrons nous permet d'obtenir une évaluation des déformations par orientation cristallographique. En considérant un ensemble de grains présentant la même orientation comme étant une phase à laquelle est associé un comportement mécanique, les matériaux polycristallins sont alors décrits par l'ensemble de ces phases. Le comportement macroscopique différent de celui du monocristal est fortement corrélé aux textures. Avec V. Klosek et V. Ji, nous nous proposons de suivre *in situ* sous charge, les déformations élastiques et plastiques des matériaux en fonction de la charge appliquée. Cette démarche constitue une approche intermédiaire entre une caractérisation locale intragranulaire (telle que le permet la microdiffraction des rayons X d'un synchrotron) et une caractérisation globale macroscopique des déformations. Des premiers tests de faisabilité réalisés sur des alliages de structure c.f.c. ont montré des différences significatives entre les orientations cristallographiques.

Cette démarche sera appliquée aux aciers ferritiques utilisés pour les cuves des réacteurs. Afin de valider les modèles mécaniques en cours de développement au CEA/SRMA, il est important d'évaluer l'hétérogénéité de déformation qui constitue la signature des mécanismes de plasticité introduits dans la loi de comportement. Cette étude sera menée en collaboration avec B. Marini du SRMA.

Je participe également à un projet ANR : **Réalisation d'outillage rapide en forge par projection métallique "PROMETFOR"** qui regroupe cinq PME dans le domaine de la forge et quatre laboratoires de recherche dont le LACM de l'Université de Reims Champagne-Ardenne. Il a pour objectif de développer un nouveau procédé d'élaboration d'outillage en utilisant le principe de projection métallique de matériaux réfractaires à base de cobalt ou nickel par torche plasma, soit sur un prototype, soit sur un substrat. Ce procédé permettra d'obtenir un matériau à gradient fonctionnel dont la composition variera en fonction des contraintes subies par l'insert et de la durée de vie à respecter. L'objectif est de trouver le profil de composition à donner à ces matériaux afin d'optimiser l'outillage en fonction des contraintes à respecter.

Dans ce travail, mené en collaboration avec A. Lodini, nous nous intéresserons plus particulièrement au champ de contraintes résiduelles développé après la fabrication de l'outillage afin d'optimiser le procédé de fabrication et valider la simulation numérique. Nous souhaitons également comprendre l'évolution de l'outillage sous sollicitation thermique et mécanique en nous focalisant sur le champ de contraintes aux interfaces.

IV Références

- Backer, I., Liu, L., Scripta Met. Mat., **30**, 1167 (1994).
- Barett, C.S., Trans Am. Soc. Metals, **137**, 128 (1940).
- Baudin T.,Julliard F., Paillard P., Penelle R., Scripta Mater., **43**, 63 (2000).
- Baudin, T., Julliard, F., Penelle, R., La revue de métallurgie-CIT/Science et génie des matériaux, p. 193 (2003).
- Beck, P.A., Sperry, P.R., J. Appl. Phys, **21**, 150 (1950).
- Beck, P.A., Hu, H., *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, The American Society of Metals, Metal Park, Ohio, p. 393 (1966).
- Belova, I.V., Murch, G.E., J. of Phys. And Chem. of solids, **61**, 1755 (2000).
- Branger, V., Mathon, M.H., Baudin, T., Penelle, R.,Proc. Risø Inter. Symp., p. 257, (2000).
- Branger, V., Mathon, M.H., Baudin, T., Penelle, R.,Scripta Mater., **43**, 325 (2000) (a).
- Brokmeier, H.G., Physica B, **234-236**, 1144 (1997).
- Brokmeier, H.G., Physica B, **385-386**, 623 (2006).
- Burgers, W.G., Louwerse, Z., Z. Physik, **67**, 605 (1931).
- Caglioti, G., Paoletti, A., Ricci, F.P., Nuclear Instruments and Methods **3**, 223 (1958).
- Castelnau, O., Ungar, T, Miroux, A., Chauveau, T., Bacroix, B., Mater. Sc. Forum, **321**, 720 (2000).
- Castelnau, O., Drakopoulos, M., Schroer, C., Snigireva, I., Snigirev, A., Ungar, T., Nucl. Instr. and Meth. A, **467-468**, 1245 (2001).
- Coutsouradis, D., Diderrich, E., Smets, J., Crocq, G., Pauwels, L., Metallurgical reports C.R.M., n°. 39, p. **73** (1974).
- Delhez, R., de Keijser, Th., Mittemeijer, E.J., Fresenius, Z., Anal. Chem., **312**, 1 (1982).
- Dillamore, I.L., Roberts, W.T., Metallurgical Reviews **10**, 22 (1965).
- Dillamore, I.L., Katoh, H., Metal Science, **8**, 73 (1974).
- Doherty, R.D., Martin, J.W., Journal Institute of Metals, Vol.91, p. 332(1962/3).
- Doherty, R.D., Gottstein, G., Hirsch, J.R., Hutchinson, W.B., Lücke, K., Nes, E., Willbrandt, P.J., Proceedings of the Eighth International Conference on Textures of Materials, , Edité by J.S. Kallend, G. Gosttein, TMS Warrendale PA, p. 563 (1988).
- Doherty, R.D., Samajdar, I., Necker, C.T., Vatne, H.E., Nes, E., *Procceedings of the Sixteenth Risø International Symposium on Material Science*, Edited by N. Hansen, D. Juul Jensen, Y.L. Liu, B. Ralph, Roskilde, Denmark, p. 1 (1995).
- Donthu, S.K., Vora, M.M., Lahiri, S.K., Thompson, C.V., Yi, S., J. of electronic materials, **32**, 531 (2003).
- Duggan, B.J., Lücke, K., Köhlhoff, G., Lee, C.S., Acta Mater. **41**, 1921 (1993).
- Ebrahimi, F., Ahmed, A., Li, H., Appl. Phys. Letters, **85**, 3749 (2004).
- English, A.T., Chin, G.Y., Acta Metall, **13**, 1013 (1965).
- Etter, A.L., Mathon, M.H., Baudin, T., Branger, V., Penelle, R., Scripta Mater., **46**, 311 (2002) .
- Etter, A.L., Baudin, T., Mathon, M.H., Penelle, R.,Scripta Materiala, **54**, 683 (2006).
- Every, R.L., Hatherly, M., Texture **1**, 183 (1974).
- Feldmann, K., Betzl, M., Kleinstaubler, W., Wakher, K., Textures and Microstructures, **14-18**, 59 (1991).
- Fontaine, G., Journal de Physique, **27**, 201 (1966).
- Gallagher, P.C.J., Metallurgical Transactions, **1**, 2429 (1970).
- Goswami, K.N., Sen Gupta, S.P., Quader, M.A., Acta Cryst., **21**, 243 (1966).
- Gottstein, G., Acta Metallurgica, **32**, 1117 (1984).
- C. Gundlach, W. Pantleon, E.M. Lauridsen, L. Margulies, Doherty, R.D.,H.F. Poulsen, Scripta Mat., **50**, 477 (2004).
- Grant, E., Juul Jensen, D., Ralph, B., Hansen, N., Proceedings of the 7th Int. Conf. on Texture of Materials, C.M. Brakman et al. Eds, Netherlands Society for Materials Science, The Netherlands p. 239 (1984).
- Haessner, F., Z. Metallk. **54**, 79 (1963).
- Haessner, F., Hofmann, S., Recrystallization of Metallic Materials, ed. Haessner. DR Riederer Verlag, Stuttgart, 63. (1978).

- Haessner, F., Schonborn, K.H., *Zeitschrift für Metallkunde* **76**, 198 (1985).
- Hansen, N., *Mem. Sci. Rev. Met.*, **72**, 189 (1975).
- Helming, K., Habilitation Report, Clausthal (1995).
- Hérenghuel, J., "*Le cuivre et ses alliages*", *Métallurgie Spéciale*, INSTN, Enseignement du 3ème cycle, CEN Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex (1960).
- Hibbard, Jr, W.R., *Trans. AIME*, **77**, 581 (1950).
- Hirsch, J., *Proceedings of The Seventh Risø International Symposium*, Edited by N. Hansen, D. Juul Jensen, T. Leffers, B. Ralph, Roskilde, Denmark, p. 349 (1986).
- Hirsch, J., Lücke, K., *Acta Metall.* **39**, 2863 (1988).
- Hirschi, K., Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, "Analyse des contraintes résiduelles et des paramètres microstructuraux par diffraction de neutrons dans un acier inoxydable austénitique", soutenue le 11 octobre 1999.
- Hu, H., Sperry, P.R., Beck, P.A., *J. of Metals*, p.76 (1952).
- Humphreys, F.J., Hatherly, M., *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Pergamon Press (1995).
- Hutchinson, W.B., Nes, A., *Seventh Risø International Symposium*, Edited by N. Hansen, D. Juul Jensen, T. Leffers, B. Ralph, Roskilde, Denmark, p. 107 (1986).
- Jakani, S., Thèse de l'Université Paris XI, soutenue le 15 décembre 2004.
- Julliard, F., Thèse de doctorat, Université Paris sud (2001).
- Juul-Jensen, D., Kjems, J.K., *Textures and Microstructures*, **5**, 239 (1983).
- Kaouache B., Thèse ENSAM, Metz "Analyse multiéchelle de la transformation martensitique induite par contrainte dans les alliages à mémoire de forme. Corrélation contraintes-microstructure" (2006).
- Kallend, J.S., Huang, Y.C., *Metal Sci.* **18**, 381 (1984).
- Kockelmann, W., Chapon, L.C., Radaelli, P.G., *Physica B*, **385-386**, 639 (2006).
- Kozyrev, Yu. A.S., Kazaktin, I., Lyapkin, S.F., *Phys. Met. Metall.*, **47**, 105 (1980).
- Kröner, E., *Zeitschn'ff für Physik*, **151**, 504 (1958).
- Krüger, P., Woldt, E., *Acta Metall. Mater.* **40**, 2933 (1992).
- Landolt, H., Börnstein, R., *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, 26, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- Larsen, A.W., Poulsen, H.F., Margulies, L., Gundlach, C., Xing, Q., Huang, X., Jensen, D.J., *Scripta Mat.* **53**, 553 (2005).
- Le Gall R., HDR "Recrystallisation et ségrégation dans les métaux", Université de Nantes 25 novembre 1999 .
- Lebrun, J.L., Maeder, G., Paniere, P., *Proceedings of the ICOTOM-6*, Edited by S.I. Nagasima., (Tokyo Japan), p.787 (1981).
- Letouzé N., Brenner R., Castelnau O., Béchade J.L., Mathon M.H., *Scripta Mater.*, **47**, 569 (2002).
- Leever, S., Visser, D., Kockelmann, W., Dik, J., *Physica B*, **385-386**, 542 (2006).
- Lücke, K., Rixen, R., Senna, M., *Acta Metall.*, **24**, 103 (1976).
- Maeder, G., Lebrun, J.L., Sprael, J.M., Détermination des contraintes par diffraction des RX. *Pub. Sci. Technol. ENSAM Paris*, p.29 (1992).
- Mandal, D., Baker, I., *Acta mater.*, **45**, 453 (1997).
- Necker, C.T., Doherty, D.D., Rollet, A.D., *Textures and Microstructures* **14-18**, 635 (1991).
- Necker, C.T., Doherty, D.D., Rollet, A.D., *Materials Science Forum*, **157-162**, 1021. (1994).
- Pops, H., Holloman, J., *Wire Journal International*, **5**, 70 (1994).
- Poulsen, H.F., *Three-dimensional X-ray diffraction microscopy*, Berlin: Springer, (2004).
- Ravichandra, N., Prasad, Y.V.R.K., *Mat. Sc. and Eng.*, **A156**, 195 (1992).
- Rodriguez-Carvajal, J., *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUC*, Toulouse, France, p. 127 (1990).
- Roisnel, T., Rodriguez-Carvajal, J., *Materials Science Forum*, **378-381**, 118 (2001).
- Shin, H.J., Joeng, H.T., Lee, D.N., *Mater Sci. Eng.*, **A279**, 244 (2000).
- Stibitz, G.R., *Phys. Rev.*, **49**, 862 (1937).
- Smallman, R.E., *J. Inst. Met.*, **84**, p. 10 (1955).
- Smallman, R.E., Green, D., *Acta Met.*, **12**, 145 (1964).
- Stokes, A.R., Wilson, A.J., *Proc. Phys. Soc.*, **56**, 174 (1944).
- Surholt, T., Herzog, C., *Acta Mater.* **45**, 3817 (1997).

- Ullmeyer, K., Spalhoff, P., Heinitz, J., Isakov, N.N., Nikitin, A.N., Weber, K., Nuclear Instruments and Methods in Physics research, **A412**, 80 (1998).
- Virnich, K.H., Lücke, K., Proceedings of the fifth International Conference on Textures of Materials, p.397 (1978).
- Vogel, S.C., Hartig, C., Lutterotti, L., Von Dreele, R.B., Wenk, H.R., Williams, D.J., Advances in X-ray Analysis, **47**, 431 (2004).
- Warren, B.E., Averbach, B.L., J. Appl. Phys, **21**, 595 (1950).
- Warren, B.E., Averbach, B.L., J. Appl. Phys, **23**, 1059 (1952).
- Wenk, H.R., Lutterotti, L., Vogel, S., Nucl. Instr. And Meth. A **515**, 575 (2003).
- Zaefferer, S., Baudin, T., Penelle, R., Acta Mater., **49**, 1105 (2001).
- Zhao, Y.H., Zhu, Y.T., Liao, X.Y., Zenji Horita, Langdom, T.G., Mat. Sc. And Engineering, **A463**, 22 (2007).
- Zurob, H.S., Brechet, Y., Dunlop, J., Acta Mat. **54**, 3983 (2006).

Conclusion

Ce manuscrit présente une synthèse de mon activité scientifique sur ces douze dernières années, menée au Laboratoire Léon Brillouin. Cette activité est répartie sur deux grands thèmes distincts dans lesquels je m'investis autant dans la partie expérimentale qui comprend le développement des techniques ou des appareils, l'accueil et la formation des scientifiques extérieurs, que dans la partie recherche. Pour chaque thématique, j'ai ainsi développé des sujets de recherche avec encadrement de doctorants et postdoctorants.

Une des thématiques est liée à l'analyse des orientations préférentielles. La texture cristallographique étant un paramètre microstructural des matériaux polycristallins qui contrôle en partie leurs propriétés mécaniques, l'étude de sa formation et son évolution représente un champ très vaste d'applications. La diffraction des neutrons reste la meilleure technique pour caractériser les textures dans des échantillons massifs; elle fournit une description de la fonction de distribution des orientations cristallographiques statistiquement représentative d'un grand nombre de grains. Elle est alors particulièrement pertinente dans le cas de matériaux à gros grains ou hétérogènes et aussi dans la caractérisation des orientations préférentielles très minoritaires.

En développant les mesures *in situ* en température ou sous charge, et l'évaluation de l'énergie stockée, j'ai contribué à valoriser cette technique. Parmi les différentes thématiques que j'ai abordées, j'ai présenté dans ce manuscrit, l'étude des mécanismes de recristallisation dans les matériaux de structure cubique à faces centrées comme l'alliage FeNi50%, le cuivre et certains de ses alliages. Ces travaux, en plus de montrer la complexité des mécanismes intervenant dans l'évolution de la texture, illustrent le type de problématique, la démarche scientifique adoptée pour l'aborder et l'apport de la diffraction des neutrons dans ce domaine scientifique.

Les sujets de recherche ont évolué avec les capacités de caractérisation. En effet, la diffraction des neutrons permet à présent d'obtenir des informations corrélées sur la distribution des orientations préférentielles, la répartition des déformations élastiques et plastiques et sur les évolutions des textures sous sollicitation thermique ou mécanique.

Quelques nouvelles thématiques en cours de développement au LLB ont été abordées :

- les variations de textures lors des transformations de phase, n'est pas un sujet récent mais l'évolution des mesures *in situ*, permet de caractériser directement les phases à hautes températures ainsi que l'effet des différents chemins de précipitation. Ce type d'étude trouve des applications dans les matériaux d'intérêt nucléaire.

- l'étude d'un matériau à propriétés remarquables : l'alliage à mémoire de forme CuAlBe. L'objectif est d'élucider les effets mécaniques sur le changement de phase. Ce travail nécessite une approche plus généraliste qui prend en compte simultanément, les transformations de phase, les évolutions de texture et les contraintes résiduelles macroscopiques mais aussi l'hétérogénéité des déformations entre les orientations cristallographiques, lors d'une déformation. L'aspect cinétique sous recuit doit aussi être abordé.

Nous avons développé une méthodologie pour suivre les déformations élastiques et plastiques en fonction de la charge appliquée lors d'un essai de traction, des principales familles de plans {hkl} appartenant à différentes orientations préférentielles. Cette démarche permet de quantifier les hétérogénéités de déformation en fonction de l'orientation cristalline. Ces données sont importantes

pour la compréhension des mécanismes de déformation. Par ailleurs, le développement des modèles micromécaniques dont le but est de décrire le comportement macroscopique à partir des comportements locaux à l'échelle des cristallites, ont besoin de données expérimentales. Ces expériences apportent des informations à une échelle intermédiaire entre le macroscopique et l'intragranulaire. Plusieurs études expérimentales sont ainsi menées en parallèle avec le développement de modèles mécaniques.

La seconde thématique détaillée dans ce manuscrit, a abordé les phénomènes de précipitation analysés par Diffusion de Neutrons aux petits Angles. Cette technique est un outil très performant pour déceler et caractériser les évolutions microstructurale à l'échelle du nanomètre. Nous avons démontré l'apport de la DNPA, en particulier couplée avec l'application d'un champ magnétique, pour étudier les précipitations et ségrégations dans des aciers présentant des microstructures complexes. Plusieurs exemples d'analyses de DNPA sur des aciers utilisés ou envisagés pour des applications nucléaires, ont montré la sensibilité de la technique ainsi que la possibilité d'obtenir des informations uniques sur des matériaux industriels, généralement dont la microstructure est compliquée et constituée de plusieurs phases.

Ainsi, les travaux menés en collaboration avec le SRMA (CEA) ont permis d'identifier les évolutions microstructurales dans des aciers lors de vieillissement thermiques ou d'irradiation. Ces résultats sont primordiaux pour prédire le comportement en service des matériaux utilisés dans les centrales nucléaires. Le nombre d'études est en augmentation dans ce domaine, notamment pour sélectionner les matériaux constitutifs des réacteurs du futur. Dans cette optique, de nouveaux matériaux sont développés sur la base d'un renforcement de la matrice par des nanodispersions de seconde phase. La nature chimique des renforts et le mode d'élaboration diffèrent selon l'application envisagée et le domaine de température dans lequel les matériaux devront présenter de très bonnes propriétés mécaniques. Dans tous les cas, la mise au point des procédés nécessite l'identification des mécanismes de précipitation. La DNPA, associée à des techniques d'observations directes, est à présent identifiée comme un outil systématique de caractérisation.

Ainsi par mon activité au LLB, je pense avoir contribué à promouvoir ces techniques de diffusion et de diffraction des neutrons dans le domaine de la métallurgie. Le nombre d'expériences réalisées au LLB a nettement augmenté dans ce domaine et de nouvelles collaborations ont été développées en particulier *via* des projets ANR.

Concernant mon évolution personnelle, cette activité m'a permis de renforcer et de valoriser mes compétences dans les domaines de la précipitation, de l'irradiation et de la DNPA. En parallèle, j'ai acquis une solide expérience dans le domaine des textures cristallographiques et j'oriente à présent cette partie de mon activité vers un autre domaine important en métallurgie et en sciences des matériaux : les microdéformations et les contraintes résiduelles.

PUBLICATIONS DANS DES PERIODIQUES
(et colloques avec publication dans des périodiques)

1. L. Fernandez Barquin, R. Garcia Calderon, Q.A. Pankhurst, M.H. Mathon
SANS evidence of magnetic correlations among nanoparticles in granular Fe₂₂Cu₁₄Ag₆₄
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 (2007) 2518-2520.
2. Ulbricht, F. Bergner, J. Böhmert, M. Valo, M. -H. Mathon, A. Heinemann
SNS response of VVER440-type weld material after neutron irradiation, post-irradiation annealing and reirradiation
Philosophical Magazine 87 (2007) 1855-1870
3. S. Jakani, T. Baudin, C-H. de Novion, M-H. Mathon
Effect of impurities on the recrystallization texture in commercially pure copper-ETP wires. Materials Science and Engineering A 456 (2007) 261-269
4. P. Michaud, D. Delagnes, P. Lamesle, M.H. Mathon, C. Levaillant
The effect of the addition of alloying elements on carbide precipitation and mechanical properties in 5% chromium martensitic steels.
Acta Materialia 55 (2007) 4877-4889.
5. P. Michaud, D. Delagnes, P. Lamesle, M.H. Mathon, C. Levaillant,
Influence of chemical composition on the precipitation of secondary carbides in modified AISI H11 hot-work tool steels
7th International Tooling Conference, M. Rosso, M. Actis Grande, D. Ugues, (eds) Vol. I, 2006, pp. 733-740.
6. T. Baudin, A.L. Etter, M.H. Mathon, S. Jakani, P. Gerber, D. Solas, R. Penelle
Deformation and recrystallization textures and microstructures in cold-drawn copper
Copper Better Properties for Innovative Products, Welter, Jean-Marie (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2006
7. F. Cruz-Gandarilla, T. Baudin, M.H. Mathon, R. Penelle, H. Mendoza-Leon, J.G. Cabanas-Moreno
Characterization of global and local textures in hot rolled CGO Fe3%Si
Advanced Structural Materials II, Materials Science Forum 509 (2006) 25-30
8. J. Kusnierz, M.H. Mathon, J. Bogucka, M. Faryna, Z. Jasienski, R. Penelle, T. Baudin
Microstructure, texture and mechanical properties of copper under ARB processing
Archives of Metallurgy and Materials 51 (2006) 237-243
9. A.L. Etter, T. Baudin, M.H. Mathon
Stored energy evolution in both phases of a duplex steel as a function of cold rolling reduction
Scripta Materiala, 54 (2006) 683-688
10. S. Doriot, D. Gilbon, J.L. Béchade, M.H. Mathon, L. Legras, J.P. Mardon
Microstructural Stability of M5TM alloy irradiated up to high neutron fluences
14th International Symposium on zirconium in the nuclear industry 13-17/06/2004, Stockholm (Suède), Journal of ASTM International, July/August 2005, Vol. 2 No.7 Paper ID JAI12332.
11. S. Jakani, M.H. Mathon, A. Benmarouane, A. Lodini.
Neutron diffraction study of nano-Hydroxyapatite coatings on titanium substrates
Accepted for publication in Journal of Neutron Research (2006)

12. Ph. Gerber, S. Jakani, M.H. Mathon, T. Baudin
Neutron Diffraction Measurements of Deformation and Recrystallization Textures in Cold Wire-Drawn Copper
Materials Science Forum 495-497 (2005) 919
13. J. Kusnierz, M.H. Mathon, T. Baudin, Z. Jasienski, R. Penelle
Texture of Al-Cu Alloys Deformed by ECAP
Materials Science Forum 495-497 (2005) 851
14. J. Kusnierz, M-H Mathon, J. Dutkiewicz, T. Baudin, Z. Jasienski, R. Penelle
Microstructure and texture of ECAP processed AlCu₄SiMn and AlCu₅AgMgZr alloys
Archives of Metallurgy and Materials 50 (2005) 367-377
15. M-H. Mathon, Y. de Carlan, X. Averty, A. Alamo, C.H. de Novion
SANS study of irradiated martensitic steels : correlation between microstructure evolution and hardening,
Journal of ASTM International, October 2005, Vol.2 N°9, Paper ID JAI12381
16. D. Delagnes, P. Lamesle, M.H. Mathon, N. Mebarki and C. Levailant
Influence of silicon content on the precipitation of secondary carbides and fatigue properties of a 5%Cr tempered martensitic steel
Materials Science and Engineering A, 394, (2005) 435-444
17. Maitre, G. Bourguignon, G. Medjahdi, E. McRae, M.H. Mathon
Experimental study of L12 phase precipitation in the Pb(0.08)Ca(2.0)Sn alloy by resistivity and SANS measurements
Scripta Materialia, 50 (2004) 685-689
18. Alamo, V. Lambard, X. Averty and M. H. Mathon
Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications
Journal of Nuclear Materials, 329-333 Part 1, (2004) 333-337
19. M. Benyoucef, S. Jakani, T. Baudin, M.H. Mathon, R. Penelle,
Study of deformation microstructure and static recovery in copper after cold drawing
Materials Science Forum, 467-470 (2004) 27-32
20. Ph. Gerber, T. Baudin, S. Jakani, M.H. Mathon, B. Bacroix
Estimation of stored energy distribution from EBSD measurements
Materials Science Forum, 467-470 (2004) 51-56
21. S. Jakani, M.H. Mathon, Ph. Gerber, M. Benyoucef, C.H. de Novion, T. Baudin
Influence of oxygen content on the static recrystallization of ETP copper
Materials Science Forum, 467-470 (2004) 471-476
22. S. Jakani, M.H. Mathon, M. Benyoucef, Ph. Gerber, T. Baudin, C.H. de Novion
Impurities effects on the stored elastic energy in cold-drawn copper wires
Journal of Neutron Research, 126 (2004) 249-254
23. Ph. Gerber, S. Jakani, T. Baudin, M.H. Mathon, R. Penelle
Recrystallization mechanisms in wire-drawn copper
Materials Science Forum, 467-470 (2004) 135-140
24. Ph. Gerber, J. Tarasiuk, D. Solas, M.H. Mathon, T. Baudin
Monte Carlo of recrystallization mechanisms in wire-drawn copper from EBSD data
Materials Science Forum, 467-470, (2004) 635-640

25. M.H. Mathon, Y. de Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, A. Alamo, C.H. de Novion
A SANS investigation of the irradiation-enhanced α - α' phases separation in 7-12Cr martensitic steels
Journal of Nuclear Materials, 312 (2003) 236-248
26. J. Henry, M.H. Mathon, P. Yung
Microstructural analysis of 9%Cr Microstructural analysis of 9%Cr martensitic steels containing 0.5 at% helium
Journal of Nuclear Materials, 318 (2003) 249-259
27. A.L. Etter, M.H. Mathon, T. Baudin, R. Penelle
Evolution de l'énergie stockée en fonction du taux de réduction par laminage pour un alliage de Fe-53%Ni et un acier austéno-ferritique
Revue de métallurgie/Cahiers d'Informations Techniques, 100, (2003) 851-858
28. W. Swiatnicki, T. Baudin, J. Jura, M.H. Mathon, A. Glowacka
TEM examination of the microstructure evolution in the duplex austenitic-ferritic steel
Voprosy Materialovedeniya, 1 (2003) 96-103
29. N. Letouzé, R. Brenner, O. Castelnau, J.L. Béchade, M.H. Mathon
Residual strain distribution in zircaloy-4 as measured by neutron and estimated by homogenization techniques
Scripta Materialia, 47 (2002) 595-599
30. S. Galdeano, M.H. Mathon, L. Chaffron, G. André, E. Vincent, A. Traverse, C.H. de Novion
Study of the nanocrystalline ball milled $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{20}$ compound
Applied Physics A75 (2002) 1-3
31. J. Kusnierz, M.H. Mathon, T. Baudin, Z. Jasienski, R. Penelle
Neutron diffraction study of texture and stored energy in ECA pressed copper
Materials Science Forum 408-412 (2002) 703-708
32. J. Kusnierz, M. Kurowski, M.H. Mathon, T. Baudin, Z. Jasienski, R. Penelle
Effect of deformation path on torsion texture and stored energy of copper rods,
Materials Science Forum 408-412 (2002) 625-630
33. J. Jura, T. Baudin, M.H. Mathon, W. Swiatnicki, R. Penelle
Microstructure and texture analysis in the cold-rolled austenitic-ferritic steel with duplex structure
Materials Science Forum 408-412 (2002) 1359-1364
34. A.L. Etter, M.H. Mathon, T. Baudin, R. Penelle
A method of determination of stored energy in a single and a dual phase cold rolled materials
Materials Science Forum 408-412 (2002) 583-588
35. N. Letouzé, R. Brenner, J.L. Béchade, O. Castelnau, M.H. Mathon, B. Bacroix
Analyse par diffraction des neutrons des déformations résiduelles dans un alliage de Zirconium après un chargement thermomécanique
Journal de Physique IV, 12 (2002) 125-136
36. J.L. Béchade, M.H. Mathon, V. Branger, H. Réglé, A. Alamo
Texture analysis of oxide dispersion strengthened (ODS)Fe alloys by X-ray and neutron diffraction
Journal de Physique IV, 12 (2002) 155-163
37. Ulbricht, J. Boehmert, P. Strunz, C. Dewhurst, M.H. Mathon

Microstructural investigations on Russian reactor pressure vessel steels by small-angle neutron scattering

Applied Physics A 74 (2002) 1128-1130

38. M.H. Mathon, Y. de Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, C.H. de Novion, A. Alamo
Microstructural Evolution of Reduced Activation and Conventional Martensitic Steels after Thermal Aging and Neutron Irradiation

Effects of Radiation on Materials: 20th International Symposium, ASTM STP 1405, S.T. Rosinski, M.L. Grossbeck, T.R. Allen, and A.S. Kumar, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2001.

39. F. Caleyó, T. Baudin, M.H. Mathon, R. Penelle

Comparison of several methods for the reproduction of the Orientation Distribution Function from pole figures in medium to strong textured materials

Eur. Phys. J. A.P. 15 (2001) 85-96

40. S. Galdéano, L. Chaffron, M.H. Mathon, E. Vincent et C.H. de Novion

Characterisation of the ball-milled Cu₈₀(Fe_{0.3}Co_{0.7})₂₀ compound and effects of the milling conditions on its nanostructure

Material Science Forum, 360-362 (2001) 367-372

41. S. Diligent-Berveiller, E. Aeby-Gautier, P. Weisbecker, M.H. Mathon, T. Iung, H. Réglé, P. Zimmer

Recrystallization kinetics and associated textures of Cu-bearing Ti-IF steels,

Journal de Physique IV, 11 (2001) 69-76

42. J.C. Guezou, M. Ceretti, T. Baudin, M.H. Mathon and R. Penelle

Elastic strain study in quartzites using neutron diffraction

Journal of Neutron research, 9 (2001) 357-362

43. A.L. Etter, M.H. Mathon, T. Baudin, V. Branger, R. Penelle

Influence of the cold rolled reduction on the stored energy and the recrystallization texture in a FeNi53%

Scripta Materialia, 46 (2001) 311-317

44. G. Bouche, J.L. Bechade, M.H. Mathon, L. Allais, A.F. Gourgues, L. Naze

Texture of welded joints of 316L stainless steel multi-scale orientation analysis of a weld metal deposit

Journal of Nuclear Materials, 277 (2000) 91-98

45. M. Grosse, V. Denner, J. Böhmert, M.H. Mathon

Irradiation-Induced Structural Changes in Surveillance Material of the VVER-440-type Weld Metal Sv-10KhMFT

Journal of Nuclear Materials, 277 (2000) 280-287

46. V. Branger, M.H. Mathon, T. Baudin, R. Penelle

In situ" neutron diffraction study of the cube crystallographic texture development in FeNi53% alloy during recrystallization

Scripta Mater., 43 (2000) 325-330

47. S. Galdéano, L. Chaffron, M.H. Mathon, G. André, E. Vincent, C.H. de Novion

Microstructural characterisation of the mechanically alloyed Cu₈₈Fe₁₂ and Cu₇₂Co₂₈ compounds and of the ball milled Cu₈₀(Fe_{0.3}Co_{0.7})₂₀ pseudo-alloy

Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 8 (2000) 715-720

Material Science Forum, 343-346 (2000) 715-720

48. M.H. Mathon , G. Geoffroy, Y. de Carlan, A. Alamo, C.H. de Novion
SANS study of the microstructural evolution of martensitic alloys under thermal ageing and neutron irradiation.
Physica B 276-278 (2000) 939-940
49. V. Branger, M.H. Mathon, T. Baudin, R. Penelle
Neutron diffraction study of the cube texture development in FeNi53% alloy
Physica B 276-278 (2000) 914-915
50. Diligent-Berveiller, E. Gautier, P. Weisbecker, M.H. Mathon, T. Iung, H. Réglé,
P. Zimmer
Influence of cooling temperature on recrystallization of Cu-bearing Ti-IF steels
Proceedings of the 21st Risø International Symposium on Materials Science, Editors :
N. Hansen, X. Huang, D. Juul Jensen, (2000) pp. 321-327
51. Y. de Carlan, A. Alamo, M.H. Mathon, G. Geoffroy, A. Castaing
Effect of thermal ageing on the microstructure and mechanical properties of 7-11 Cr W steels
Journal of Nuclear Materials, 283-287 (2000) 672-676
52. C. Quesne, M.H. Mathon, T. Baudin, P. Bernardoni and R. Penelle,
Influence of phase transformation and heat treatments in \square and $\square+\square$ fields on texture evolution in \square
CEZ alloy
The 9th World Conference on Titanium, Ed. I.V. Gorynin and S.S. Ushkov, CRISM, Prometey, Vol. 3,
1711-1717 (2000).
53. V. Branger, M.H. Mathon, T. Baudin, R. Penelle
Neutron diffraction study of the stored energy in the 95% cold rolled Fe-53%Ni alloy.
Proc. Proceedings of the 21st Risø International Symposium on Materials Science, Editors :
N. Hansen, X. Huang, D. Juul Jensen, (2000) p. 257
54. M.H. Mathon, C.H. de Novion,
De l'intensité à la structure des matériaux
J. Physique IV 9 (1999) 127-146
55. J.L. Bechade, G. Bouche, M.H. Mathon, T. Baudin,
Texture of a welded joints of 316L stainless steel,
12th International Conference on Texture of Materials (ICOTOM 12), Edited by J.A. Szpunar, NRC
Research Press, 1999, p. 922-927
56. J.C. Guezou, T. Baudin, M. Ceretti, M.H. Mathon, J.M. Sprauel, R. Penelle
Etudes des déformations élastiques résiduelles dans les quartzites,
C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des Planètes, 328 (1999) 733-738
57. Barbu, M.H. Mathon, F. Maury, J.F. Julliard, B. Beuneu, C.H. de Novion,
A comparison of the effect of electron irradiation and of thermal ageing on the hardness of FeCu
binary alloys,
Journal of Nuclear Materials 257 (1998) 206-211
58. 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
59. F. Maury, M.H. Mathon, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, F. Boué, N. Gayraud

Application de la diffusion de neutrons aux petits angles à l'étude du vieillissement de différents matériaux

J. Physique IV, C3, 4 (1994) 257-262

60. F. Maury, N. Lorenzelli, M.H. Mathon, C.H. de Novion, P. Lagarde

Copper precipitation in FeCu, FeCuMn, and FeCuNi dilute alloys followed by X-ray absorption spectroscopy

J. Phys. Cond. Mat, 6 (1994) 569-588

61. M.H. Mathon, F. Maury, A. Barbu, N. Smetniansky, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, F. Boué,

Etude de la précipitation du cuivre sous irradiation électronique dans des alliages dilués à base de fer

J. Physique IV, C3, 4 (1994) 193-197

62. M.H. Mathon, F. Maury, F. Dunstetter, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, F. Boué,

SANS study of structural changes in irradiated FeCu dilute alloys

J. Physique IV, C8, 3 (1993) 279-282

63. M.H. Mathon, F. Maury, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, F. Dunstetter,

Small angle neutron scattering study of defect clusters and precipitates in metallic alloys

Ann. Chim. Fr., 18 (1993) 279-286