



HAL
open science

Mécanisme de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austénoferritiques

Stéphane Novy

► **To cite this version:**

Stéphane Novy. Mécanisme de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austénoferritiques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Rouen, 2009. Français. NNT : . tel-00651373

HAL Id: tel-00651373

<https://theses.hal.science/tel-00651373>

Submitted on 13 Dec 2011

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

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

UNIVERSITE DE ROUEN

U.F.R. DE SCIENCES ET TECHNIQUES

Ecole Doctorale Sciences Physiques et Mathématiques pour l'Ingénieur

|||||

N° attribué par la bibliothèque

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE ROUEN
Discipline : Physique – Sciences des Matériaux

par

Stéphane NOVY

<p>Mécanismes de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austénoferritiques</p>

Directeur de thèse :

Philippe PAREIGE

Co-directeur de thèse :

Cristelle PAREIGE

Soutenue le 27 novembre 2009

Membres de jury :

Monsieur **Didier BLAVETTE**, Professeur, Université de Rouen, **Président**.

Madame **Charlotte BECQUART**, Professeur, Université de Lille, **Rapporteur**.

Monsieur **Eric VAN WALLE**, Directeur du SCK, Belgique, **Rapporteur**.

Madame **Marielle AKAMATSU**, Ingénieur de Recherche au Centre des Renardières, EDF.

Madame **Cristelle PAREIGE**, Maître de Conférences, Université de Rouen.

Monsieur **Philippe PAREIGE**, Professeur, Université de Rouen.

UNIVERSITE DE ROUEN

U.F.R. DE SCIENCES ET TECHNIQUES

Ecole Doctorale Sciences Physiques et Mathématiques pour l'Ingénieur

|||||

N° attribué par la bibliothèque

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE ROUEN
Discipline : Physique – Sciences des Matériaux

par

Stéphane NOVY

<p>Mécanismes de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austénoferritiques</p>

Directeur de thèse :

Philippe PAREIGE

Co-directeur de thèse :

Cristelle PAREIGE

Soutenue le 27 novembre 2009

Membres de jury :

Monsieur **Didier BLAVETTE**, Professeur, Université de Rouen, **Président**.

Madame **Charlotte BECQUART**, Professeur, Université de Lille, **Rapporteur**.

Monsieur **Eric VAN WALLE**, Directeur du SCK, Belgique, **Rapporteur**.

Madame **Marielle AKAMATSU**, Ingénieur de Recherche au Centre des Renardières, EDF.

Madame **Cristelle PAREIGE**, Maître de Conférences, Université de Rouen.

Monsieur **Philippe PAREIGE**, Professeur, Université de Rouen.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur P. Pareige, Professeur des Universités, et Madame C. Pareige, Maître de Conférences à l'Université de Rouen. Je les remercie sincèrement, en leur qualité de Directeur et Co-Directeur de thèse, pour la qualité de leur encadrement scientifique et de leur soutien constant au cours de ces années.

Je remercie Monsieur D. Blavette, Professeur des Universités, pour m'avoir accueilli au sein du Groupe de Physique des Matériaux UMR CNRS 6634 et d'avoir accepté de participer à ce jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame C. Becquart, Professeur des Universités, et à Monsieur E. van Walle, Directeur du SCK (Studiecentrum voor Kernenergie) et Professeur associé à Katholieke Universiteit Leuven, qui ont accepté d'examiner ce travail.

Ce travail de thèse a été financé par EDF, et suivi par Madame M. Akamatsu, Ingénieur de Recherche, que je tiens à remercier. Je remercie également Monsieur J.P. Massoud, Monsieur P. Olsson, Monsieur C. Domain, Monsieur D. Touzeau et toutes les personnes du centre EDF de R&D Les Renardières ayant montré de l'intérêt pour mes travaux.

C'est avec grand plaisir que je remercie Monsieur F. Danoix, Chargé de recherche CNRS, et Monsieur P. Auger, Professeur des Universités, pour les discussions passionnantes que nous avons eues.

Les nombreux et judicieux conseils, leur disponibilité et leur gentillesse de Monsieur A. Bostel, Ingénieur de Recherche CNRS, et Monsieur G. Da Costa, Ingénieur de Recherche CNRS, m'ont été d'une aide très précieuse. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère sympathie.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à Monsieur A. Guillet, Maître de Conférences, pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur A. Barbu, Ingénieur de Recherche au CEA, pour m'avoir fourni les échantillons Fe-Cr.

Que Monsieur J. Boisse, doctorant et camarade de bureau, soit ici remercié pour son humour et la bonne ambiance qui régnait dans le bureau.

Je remercie chaleureusement Mademoiselle S. Cazotte, Messieurs P. Jessner, J. Akaré, E. Talbot, doctorants ou anciens doctorants, pour leur soutien amical et leur bonne humeur permanente. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amitié.

Je tiens à remercier tout le personnel du Groupe de Physique des Matériaux, que je n'ai pas pu citer, qui par leurs conseils, leurs compétences et leur gentillesse, m'ont soutenu tout au long de ces années.

Enfin, je remercie tout particulièrement ma fiancée, ma famille et mes amis qui m'ont encouragé et soutenu lors de ces années.

A ma mère...

Table des matières

Introduction	9
---------------------------	----------

Chapitre 1 : Transformation de phases dans les alliages Fe-Cr..... 15

1- Introduction	15
2- Mode de décomposition des solutions Fe-Cr	18
2-1- Germination-croissance	21
a) Germination classique :.....	21
b) Croissance :.....	23
2-2- Décomposition spinodale.....	24
2-3- Germination non classique.....	27
2-4- Coalescence : théorie LSW.....	30
3- Conclusion.....	31
Bibliographie	32

Chapitre 2 : Techniques d'analyse et de simulation..... 35

1- Techniques expérimentales	36
1-1- Le microscope ionique.....	36
a) Principe	36
b) Grandissement et résolution des images ioniques	38
c) Contraste atomique et de phase.....	39
1-2- Identification de la ferrite – conditions analyses	40
1-3- Sonde atomique tomographique compensée en énergie	41
a) Principe	41
b) Rendement de détection et résolution spatiale.....	44
c) Résolution en masse.....	45
d) Artefacts liés à la technique	47
1-4- Caractérisation de la décomposition spinodale : présentation d'un nouvel outil de traitement de données.....	52
a) Outils « classiques ».....	52
b) Nouvel outil – «Distribution de fréquence en distance ».....	57
c) Représentation des données : filtrage.....	64

2- Technique de simulation : la simulation Monte Carlo	66
2-1- Equation Pilote.....	66
2-2- Modèle cinétique de diffusion : FISE	67
2-3- Modèle de cohésion	68
2-4- Algorithme à temps de résidence	69
 Bibliographie	 72

Chapitre 3 : Les alliages modèles Fe-Cr : Analyse et Simulation..... 75

1- Cinétique expérimentale	76
1-1- Présentation de l'alliage	76
1-2- Résultats de sonde atomique	77
a) Echantillon homogénéisé	77
b) Cinétique	78
1-3- Discussion des résultats	87
a) Cinétique	87
b) Comparaison avec les résultats de DNPA	91
1-4- Synthèse des résultats	93
 2- Résultats de la simulation Monte Carlo.....	 93
2-1- Paramètres des simulations	93
a) Potentiels d'interaction	93
b) Energies de migration	93
c) Fréquences d'attaque.....	95
2-2- Comparaison des cinétiques expérimentales et simulées	95
2-3- Simulation de la décomposition spinodale	99
 3- Conclusion	 102
 Bibliographie	 104

Chapitre 4 : Les aciers industriels : Vieillissement des aciers duplex..... 107

1- Fragilisation des aciers du circuit primaire	108
1-1- Aciers austéno-ferritiques	108
1-2- Fragilisation des aciers austéno-ferritiques :	110
1-3- Etudes préalables	111
a) Décomposition spinodale :.....	112
b) Phase G :	113
c) Objectifs du travail sur les aciers duplex :	115
 2- Cinétique de vieillissement d'aciers duplex	 116
2-1- Etude des échantillons vieillis en laboratoire à 350°C	118
a) Caractérisation des phases α/α' :.....	121

b) Caractérisation des particules de type G.....	125
c) Relation microstructure-propriétés mécaniques.....	131
2-2- Etude d'un échantillon vieilli en laboratoire à 325°C.....	133
2-3- Etude d'un échantillon extrait d'un coude moulé : CM323/160	137
a) Matériau CM323/160:.....	137
b) Représentativité des vieillissements en laboratoire	138
3- Etude de l'influence de la provenance du matériau.....	141
3-1- Caractéristiques des aciers	141
3-2- Détermination des caractéristiques des microstructures des aciers	142
3-3- Discussions des résultats.....	146
4- Effet du re-vieillissement	149
4-1- Re-vieillissement à 350°C	149
4-2- Re-vieillissement à 400°C	153
5- Conclusion.....	159
Bibliographie	162

Conclusion..... 165

Annexe 1	169
Annexe 2.....	171
Annexe 3.....	173

Introduction

Dans les centrales nucléaires de type Réacteur à Eau Pressurisé (REP), les aciers des circuits primaires sont soumis à des sollicitations spécifiques qui imposent aux aciers utilisés de présenter une bonne résistance mécanique, une excellente résistance à la corrosion et cela sur la durée de service du circuit primaire.

La nécessité d'élaborer des pièces de géométrie parfois complexe impose l'utilisation d'aciers inoxydables austéno-ferritiques pour fabriquer certains composants des circuits primaires de refroidissement. En effet, ceux-ci présentent l'ensemble des caractéristiques correspondantes au cahier des charges, à savoir : acier inoxydable, bonne résistance mécanique et grande aptitude au moulage permettant la fabrication de pièces moulées présentant un minimum de défauts.

Toutefois, il a été observé qu'aux températures de service (285°C-323°C), ces aciers austéno-ferritiques vieillissent, ce qui se traduit par un durcissement du matériau et une baisse de sa résilience (résistance à la rupture par choc).

De ce fait, ces composants sont attentivement surveillés et un programme de recherche EDF, vise à anticiper l'évolution de leurs propriétés. Pour cela, des matériaux déposés sur site et des lingots issus des coulées de fonderie et vieillis en laboratoire (entre 325°C et 400°C) sont largement étudiés.

Des travaux antérieurs ont montré que la fragilisation des aciers austéno-ferritiques est à associer à la décomposition de la solution solide ferritique en deux phases : la phase α riche en fer et la phase α' riche en chrome. La composition chimique de la ferrite (teneur en chrome) et la température de fonctionnement impose une décomposition de type spinodale de la ferrite.

La microstructure de cette dernière évolue aux longs temps vers un mélange à fine échelle de zones α et α' où les longueurs de corrélation spatiales caractéristiques sont de quelques nanomètres. A cette transformation déjà complexe, s'ajoute concomitamment la

précipitation d'une phase intermétallique, de taille nanométrique, communément appelée phase G, dont les éléments principaux sont le nickel et le silicium. L'ensemble de ces transformations étaient jusqu'alors supposées participer à la fragilisation du matériau, tout au moins à l'accroissement de la dureté de la ferrite.

L'étude microstructurale de la ferrite de ce type d'aciers se heurte à deux principales difficultés : i) la dimension nanométrique des phases α et α' (même dans le cas d'aciers vieillis plus de 20 ans) et ii) le faible contraste électronique entre les espèces chimiques fer et chrome. Les méthodes de microanalyse traditionnellement utilisées tels le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), le MEB (Microscope Electronique à Balayage), le MET (Microscope Electronique en Transmission), ou la diffusion des rayons X se révèlent donc souvent inadaptées pour caractériser ces structures.

En revanche, la sonde atomique tomographique, grâce à sa haute résolution spatiale, est une technique particulièrement appropriée à ces études. Sa très bonne résolution en masse permet des mesures quantitatives, des concentrations de tous les éléments même à l'état de trace et ses reconstructions en trois dimensions dans l'espace réel à l'échelle atomique permettent une observation directe incomparable des nanostructures.

Si aujourd'hui le mécanisme de fragilisation des aciers est clairement identifié, deux thèses ont été réalisées sur ce thème au laboratoire [DAN 91, HED 98] et divers articles existent dans la littérature, il subsiste bon nombre d'interrogations sur le comportement de ces matériaux à très long terme. C'est dans ce contexte du vieillissement à long terme que s'inscrivent les grandes parties de ces travaux de thèse.

Deux approches sont menées en parallèle pour apporter les informations nécessaires. Une, permettant de comprendre l'état des composants après un retour d'expériences : analyse expérimentale des microstructures après vieillissement sur site, vieillissement accéléré, re-vieillissement. Ces données expérimentales permettent d'évaluer la tendance du vieillissement des matériaux.

La seconde approche, plus prospective, doit permettre de développer des outils de simulations numériques permettant d'anticiper le vieillissement des structures. Toutefois, la recherche dans ce domaine (alliage FeCr, structures complexe et multiéléments interconnectée, parallèle de deux mécanismes de décomposition : spinodale et précipitation, ...) a démarré il y a quelques années et donc tout reste à faire.

Ainsi, deux parties distinctes (chapitre 3 et 4) constituent le corps de ce travail. Le chapitre 3 présente les résultats de simulation Monte Carlo des transformations de phases dans les alliages FeCr. Cette méthode de simulation permet de simuler la diffusion atomique par mécanisme lacunaire qui est le mécanisme de diffusion le plus généralement observé dans les métaux. Le diagramme de phase FeCr est complexe, les potentiels nécessaires pour simuler la décomposition de ces alliages sont en cours de développement et en phase de tests. Les potentiels d'interaction utilisés pour simuler la décomposition de la ferrite ont été calculés avec l'extension à deux bandes (s et d) de la méthode « Embedded Atom » (EAM) [OLS 05, OLS 06]. Ces premiers résultats numériques sont confrontés à des résultats expérimentaux réalisés dans ce travail de thèse. La simulation Monte Carlo et la sonde atomique présente un point commun : l'échelle de travail, l'atome. Les résultats sont directement comparables. Afin de paramétrer les simulations réalisées, une cinétique expérimentale Fe-20 % at. Cr à 500°C a été analysée par sonde atomique. La cinétique expérimentale a pour but de réaliser une comparaison directe et pertinente simulation/expérience. Ce travail de simulation s'inscrit dans un cadre de recherche beaucoup plus large où in fine c'est la ferrite d'un acier duplex qui doit être simulée (Décomposition spinodale et précipitation intermétallique de phase G). Aucun laboratoire aujourd'hui n'en est à ce stade, nous contribuons ainsi à l'avancée dans ce domaine.

Le chapitre 4 est quant à lui complètement dédié à l'étude du matériau réel. Si des travaux ont déjà été réalisés dans ce domaine, ce travail apporte de nouvelles réponses à diverses questions : pertinence des résultats antérieurs sur le long terme, représentativité des vieillissements en laboratoire à différentes températures, sur des lingots ou coudes déposés, équivalence temps-température, influence du fondeur c'est-à-dire du traitement thermomécanique d'élaboration, sur le vieillissement à long terme et étude de l'effet d'un vieillissement à plusieurs températures.

Afin d'introduire les phénomènes métallurgiques observés dans ces deux chapitres, les modes de décompositions rencontrés dans le cas des alliages Fe-Cr ainsi que l'état de l'art bibliographique sont rappelés de manière non exhaustive, dans le chapitre 1.

Les techniques utilisées tant expérimentale que numérique sont décrites dans le second chapitre. La première partie est consacrée à la présentation de la principale technique expérimentale employée dans cette thèse : la sonde atomique tomographique Compensée en

Energie (EC-TAP). Ensuite, sont détaillées les procédures utilisées pour caractériser la microstructure de la ferrite des aciers austéno-ferritiques. La forme particulière de l'enchevêtrement des phases α et α' nous a amené à développer un nouvel outil permettant de déterminer les grandeurs caractéristiques à partir des données 3D. Cet outil est exposé également dans ce chapitre. La seconde partie est quant à elle consacrée à la présentation de la technique de simulation Monte Carlo choisie dans ce travail de thèse. Les techniques utilisées pour le traitement des données et présentées dans cette partie sont utilisées aussi bien pour le traitement des données simulées que pour le traitement des données expérimentales. C'est l'atout majeur de la sonde atomique tomographique : l'analyse de la matière à l'échelle de l'atome.

Bibliographie

[DAN 91] F. Danoix, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1991).

[HED 98] M. Hédin, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1998).

[OLS 05] P. Olsson, J. Wallenius, C. Domain, K. Norlund, L. Malerba, Phys. Rev. B, 72, 214119 (2005).

[OLS 06] P. Olsson, I. Abrikosov, J. Wallenius, Phys. Rev. B, 73, 1044116 (2006).

Chapitre 1

Transformation de phases dans les alliages Fe-Cr

L'étude des aciers inoxydables austéno-ferritiques est importante afin de comprendre l'évolution de leurs propriétés mécaniques lors d'utilisations pendant des durées importantes. Historiquement, la fragilisation des aciers austéno-ferritiques fut rapidement associée à la décomposition de la solution solide ferritique en deux phases, phase α riche en fer et phase α' riche en chrome [AUG 90]. Il est donc important de s'attarder sur le comportement du fer et du chrome, éléments majeurs dans les transformations observées.

Dans ce chapitre, une introduction sur le phénomène de décomposition des alliages Fe-Cr est donnée dans une première partie. Ensuite, un rappel non exhaustif des modes de décomposition rencontrés dans le cas de ces alliages est présenté.

1- Introduction

Depuis sa découverte en 1949, le phénomène de fragilisation des alliages Fe-Cr a donné lieu à de nombreuses études. Tout d'abord, cette fragilisation se traduit par une augmentation de la dureté de l'alliage et une diminution de sa résilience [FIS 53, GRO 73]. Ce phénomène survient dans un large domaine de température s'étendant de 300°C à 500°C. Il a été constaté que l'effet est d'autant plus marqué que la teneur en Cr de l'alliage augmente [NIC 80].

En parallèle à l'évaluation des conséquences, les causes à l'origine de ces phénomènes ont été étudiées. Les dimensions caractéristiques du phénomène de décomposition de la ferrite sursaturée en Cr observée dans cette gamme de température sont de l'ordre du nanomètre. Si l'on ajoute à cela le manque de contraste électronique entre le Fe et le Cr rendant peu pertinente les techniques classiques de microanalyses, on comprend les difficultés des

premières approches. Ainsi, jusque dans les années 1980, très peu de données microstructurales à l'échelle nécessaire, relatives à ce phénomène, ont été publiées.

Les travaux de Fisher et al. [FIS 53] peuvent être cités les premiers puisqu'ils parviennent, en 1953, à observer, à l'aide d'un microscope électronique à transmission, une fine précipitation de particules sphériques d'un diamètre moyen de 20 nm dans un alliage binaire Fe- 28,5 % at. Cr vieilli pendant 3 ans à 482°C. Ces auteurs suggèrent, pour expliquer cette observation, l'existence d'une lacune de miscibilité à basses températures (<500°C) dans le diagramme de phases Fe-Cr. Un peu plus tard, Williams et Paxton [WIL 57, WIL 58] confirment les résultats de Fisher et proposent la présence de cette lacune de miscibilité sous le domaine d'existence de la phase σ , phase bien connue pour son caractère extrêmement fragilisant. Imai et al. en 1966 [IMA 66], suivis de Chandra et Schwartz en 1971 [CHA 71], proposent puis confirment, par des mesures magnétiques, qu'une réaction de type spinodale se produit à l'intérieur de la lacune de miscibilité. Chandra et Schwartz [CHA 71] indiquent que la ferrite est sujette à une séparation de phases jusqu'à des températures de l'ordre de 550°C. Cette décomposition donne lieu à la formation de phases α (riches en Fe) et de phases α' (riches en Cr). Les deux phases sont de structures cubiques centrées.

La détermination expérimentale des limites de solubilités des phases α et α' est délicate compte tenu de la lente diffusion du chrome dans le fer à des températures inférieures à 500°C. Le coefficient de diffusion du chrome dans une solution de fer (α) est usuellement décrit par les paramètres : $D_0=2,53 \text{ cm}^2/\text{s}$ et l'énergie d'activation de la diffusion $Q=241 \text{ kJ/mol}$. L'estimation du parcours quadratique moyen d'un atome de chrome dans une matrice de fer après un an est de l'ordre de 2,3 nm à 300°C et de 1,6 μm à 500°C. Ces faibles valeurs illustrent la difficulté de déterminer expérimentalement les limites de solubilité de la lacune de miscibilité ($\alpha + \alpha'$).

De ce fait, les résultats de la littérature antérieurs à une dizaine d'année sont aujourd'hui remis en question. La figure 1.1 représente le diagramme issu des programmes thermo-calc [AND 87, DIN 91, CHU 87, SAU 98]. Ce diagramme est fortement remis en question aux basses températures suite aux récents résultats expérimentaux issus de techniques d'analyses de hautes résolutions spatiales.

La figure 1.2 est la version la plus actuelle de la partie pauvre en chrome de la lacune de miscibilité à basse température. Cette compilation de donnée réalisée par Bonny et al.

[BON 08] montre que la limite de solubilité prédite par thermo-calc semble être repoussée vers les fortes teneurs en chrome à température égale.

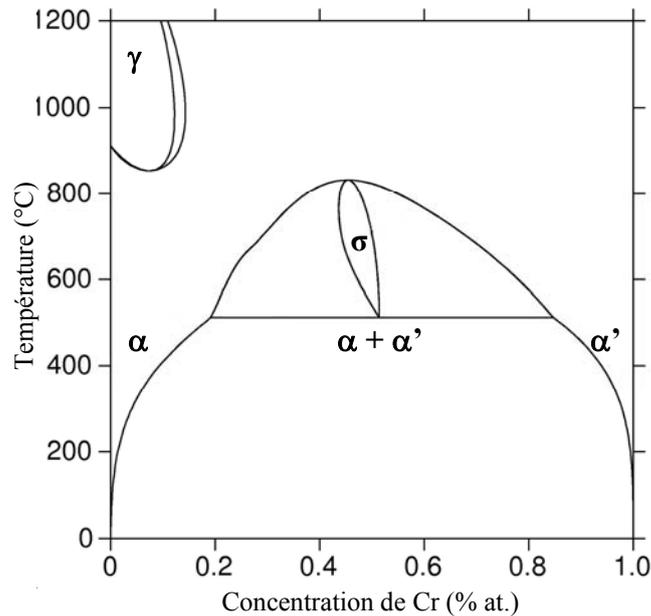


Figure 1.1 : Diagramme binaire Fe-Cr issu de thermo-calc [AND 87, CHU 87, SAU 98].

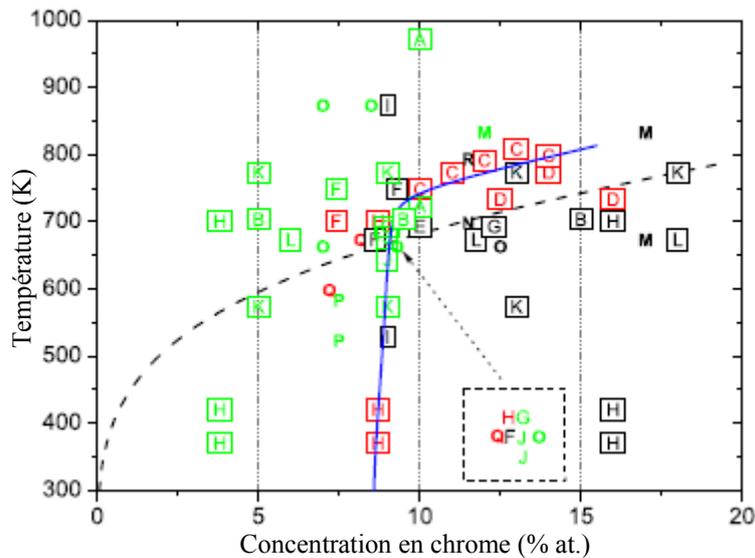


Figure 1.2 : Partie basse du diagramme de phases Fe-Cr. La ligne pointillée est issue de CALPHAD [AND 87, CHU 87, SAU 98]. Les symboles sont les points expérimentaux obtenus de la littérature et compilés par Bonny et al. [BON 08] : vert présence de Cr ordonné, noir précipitation du Cr et rouge limites de solubilités proposées par les différents auteurs. La ligne bleue est la limite de solubilité du chrome dans la phase α proposée par Bonny (d'après [BON 08]).

Des études expérimentales [MIR 84] ont également montré que dans le domaine ferromagnétique, le système Fe-Cr présente une tendance à l'ordre aux faibles concentrations en chrome ($C_{Cr} < 10$ % at.). Ceci se traduit par une inversion du signe de l'enthalpie libre de mélange. Cet ordre est dû à la nature du magnétisme du Fe et du Cr. Le Fe α , cubique centré

(cc), est ferromagnétique au dessous de la température de Curie ($T_c = 770^\circ\text{C}$) tandis que le Cr, cubique centré, est anti-ferromagnétique [HAF 01, COT 02]. Cette différence de structure magnétique a pour effet qu'un atome de Cr isolé dans une matrice de Fe aura un moment magnétique antiparallèle vis à vis de son environnement [KLA 06, HAF 01]. Si un second atome de chrome est placé à proximité du premier, une frustration magnétique apparaît [KLA 06]. Par conséquent, dans les alliages faiblement sursaturés en Cr, la situation la plus énergétiquement favorable est celle où les atomes de Cr se situent suffisamment loin les uns des autres. C'est une raison avancée aujourd'hui pour rendre compte d'un ordre à courte distance observé expérimentalement [MIR 84].

Quand la concentration en Cr augmente, les interactions Cr-Cr sont inévitables. Afin de minimiser la frustration magnétique, les atomes de Cr précipitent sous la forme de la phase α' . Un changement de signe de l'enthalpie (celle-ci devient positive) est associé à ce cas de figure.

Dans le cadre de notre étude, cet ordre à courte distance n'a pas été observé car les alliages et les aciers, qui ont été analysés, sont fortement sursaturés en Cr. Cet effet a toutefois été pris en compte dans les potentiels utilisés dans la partie simulation de ce travail (voir chapitre 2).

2- Mode de décomposition des solutions Fe-Cr

La décomposition d'un alliage ferritique binaire Fe-Cr peut simplement être décrite en étudiant l'évolution de la courbe d'énergie libre (ou enthalpie libre, en $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$) d'une solution régulière. Pour des températures inférieures à 500°C , l'évolution de l'enthalpie libre de ce système peut être schématisée selon la figure 1.3.

La décomposition de l'alliage se produit quand la concentration en chrome est comprise entre C_E^1 et C_E^2 . Dans cette configuration, le système tend à minimiser son enthalpie libre de mélange en se décomposant en deux phases. Les concentrations de ces deux phases C_E^1 et C_E^2 , sont les concentrations correspondant aux intersections de la tangente commune avec la courbe de l'enthalpie libre du système. Deux mécanismes sont généralement décrits : la germination-croissance et la décomposition spinodale. Le système suit l'un ou l'autre de ces deux mécanismes selon la concentration initiale en Cr de l'échantillon (C_0). L'étude analytique de la fonction d'enthalpie libre donne selon la position de l'abscisse (figure 1.4) :

une allure concave (région d'instabilité) ou une allure convexe (région de métastabilité). Selon la concavité, toute fluctuation de concentration (figure 1.4) peut donner lieu à un gain ou une baisse d'énergie libre du système.

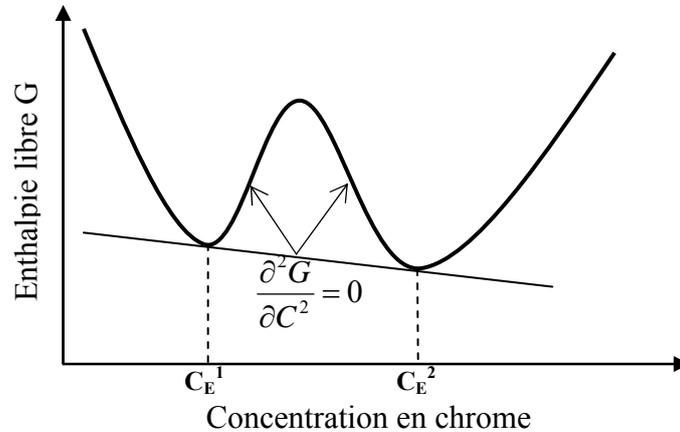


Figure 1.3 : Evolution de l'enthalpie libre dans le système fer-chrome à une température inférieure à 500°C.

Domaine concave (figure 1.4) : toutes les fluctuations de concentration en Cr diminuent l'enthalpie libre de mélange ($\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} < 0$). La démixtion se développe spontanément jusqu'à ce qu'un minimum d'énergie soit atteint. Dans ce domaine, le système est instable. Il correspond à une sursaturation initiale importante de la solution solide. La démixtion qui se produit est appelée décomposition spinodale.

Domaine convexe (figure 1.4) : les faibles fluctuations de concentration tendent à augmenter l'énergie libre du système ($\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} > 0$). Seules les fluctuations de concentration de Cr importantes diminuent l'enthalpie libre. Le temps nécessaire pour observer les premiers signes de décomposition est appelé « temps d'incubation ». Ce domaine est dit métastable et est observé dans le cas de faible sursaturation de Cr. Ce mode de décomposition opère selon deux étapes communément appelées : germination-croissance.

La limite de ces deux domaines est définie par la limite dite limite de la spinodale chimique. Pour une température T, cette limite est donnée par la position du point d'inflexion de la courbe d'enthalpie libre de mélange (figure 1.1) où $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} = 0$. Il est à noter que la position de cette limite dépend du modèle utilisé. Dans la réalité, il n'existe pas de transition brutale du mode germination-croissance au mode spinodal.

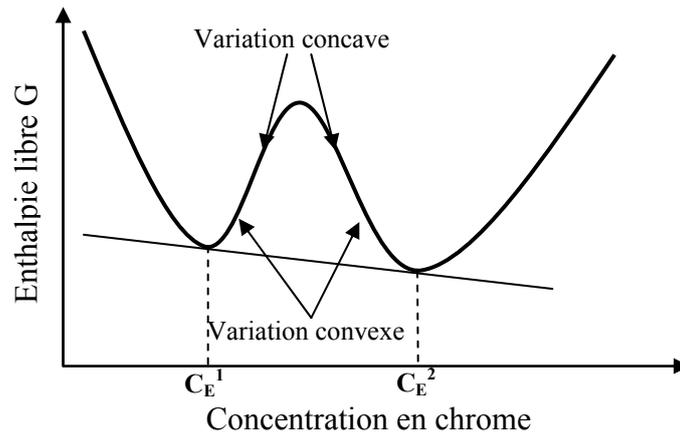


Figure 1.4 : Evolution de l'enthalpie libre de mélange.

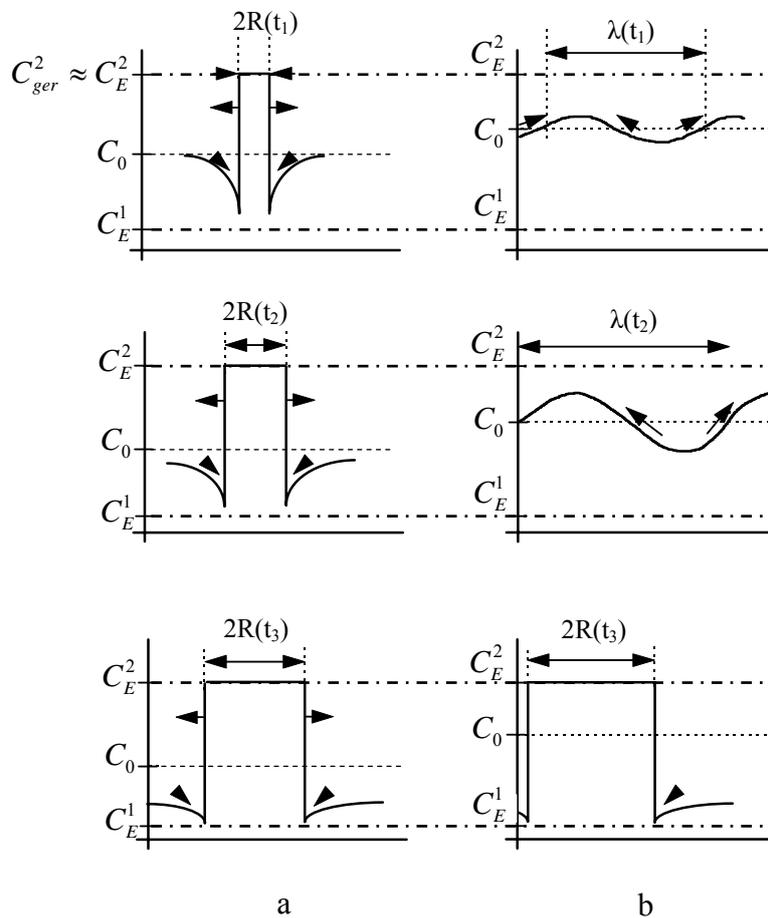


Figure 1.5 : Évolution des profils de composition des particules pendant le mode de germination-croissance (a) et le mode de décomposition spinodale (b).

C_0 , C_E^1 et C_E^2 sont respectivement la composition nominale de l'alliage, la composition d'équilibre de la phase 1 et celle de la phase 2.

R est le rayon des germes puis des précipités et λ est la longueur d'onde des fluctuations.

D'après Porter and Easterling [POR 92].

La figure 1.5 illustre schématiquement les deux modes de démixtion :

Le mode de démixtion de type « germination-croissance » est présenté sur la figure 1.5-a. Dans un premier temps, des fluctuations de composition initient des germes riches en atomes de soluté avec l'hypothèse d'une composition proche de la composition d'équilibre de la phase 2 (C_E^2) et énergétiquement stables. Dans un second temps, les germes croissent en taille jusqu'à ce que la concentration en solutés de la matrice atteigne la composition d'équilibre de la phase 1 (C_E^1).

Le mécanisme associé à la décomposition spinodale est illustré sur la figure 1.5-b. Toutes les fluctuations de concentration sont énergétiquement favorables, une démixtion continue est donc observée. La longueur d'onde des fluctuations augmente pendant que les concentrations minimale et maximale de ces fluctuations tendent vers les concentrations des phases 1 et 2 (C_E^1 et C_E^2).

Ensuite dans les deux cas, les phases précipitées coalescent. Des modèles phénoménologiques permettent de décrire les paramètres principaux de ces processus. Ils sont explicités dans la suite de ce chapitre.

2-1- Germination-croissance

a) Germination classique :

Dans la description classique, les germes sphériques n'interagissent pas entre eux. Dès leur apparition, les germes présentent une interface abrupte avec la matrice et possèdent la concentration d'équilibre de la phase qui précipite. Dans le cas des alliages binaires Fe-Cr, le faible écart paramétrique de maille (a_{Cr} , a_{Fe}) et les structures cristallographiques identiques des phases α et α' sont en faveur de précipités sphériques.

Il est posé que la variation d'énergie libre associée à la formation d'un germe de rayon R peut être explicitée selon la relation [VOL 26, BEC 35] :

$$\Delta G(R) = (\Delta g_{ch} + \Delta g_{el}) \frac{4\pi}{3} R^3 + 4\pi R^2 \sigma_{\alpha\alpha'} \quad (1.1)$$

où $(\Delta g_{ch} + \Delta g_{el})$ est la force motrice effective de germination par unité de volume, avec Δg_{ch} l'énergie libre chimique motrice de germination, Δg_{el} l'énergie élastique due aux

contraintes de cohérence entre les réseaux des deux phases, et $\sigma_{\alpha\alpha'}$ est l'énergie d'interface entre les phases α et α' .

L'équation 1.1 est la somme de deux contributions : une contribution volumique négative qui tend à diminuer l'énergie libre du système ($(\Delta g_{ch} + \Delta g_{el}) \times 4/3 \pi \times R^3$) et une contribution de l'interface positive qui s'oppose à la croissance du germe ($4\pi R^2 \sigma_{\alpha\alpha'}$). La figure 1.6 illustre la compétition entre ces deux contributions. Pour des faibles valeurs de R, la contribution interfaciale domine. A l'inverse pour de grandes valeurs de R, la contribution volumique est prédominante.

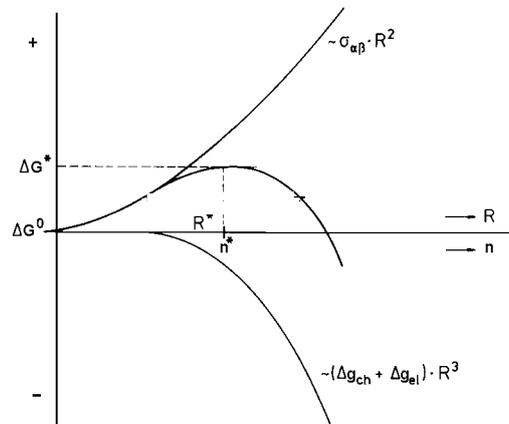


Figure 1.6 : Représentation schématique de la variation de l'énergie libre associée à la formation d'un germe en fonction du rayon (R) du germe ou de son nombre d'atomes (n). ΔG_0 est l'énergie libre de la solution solide homogène. D'après Wagner [WAG 91]

L'énergie de formation d'un germe passe par un maximum pour une valeur de R notée R^* , correspondant au rayon critique (ou n^* : nombre critique d'atomes) :

$$R^* = \frac{-2\sigma_{\alpha\alpha'}}{(\Delta g_{ch} + \Delta g_{el})} \quad (1.2)$$

$$n^* = \frac{32\pi}{3} \frac{1}{V_{at}} \left(\frac{-\sigma_{\alpha\alpha'}}{(\Delta g_{ch} + \Delta g_{el})} \right)^3 \quad (1.3)$$

où V_{at} est le volume atomique dans le germe.

Les germes de tailles critiques sont en équilibre instable avec la solution solide. Seuls les germes, dont le rayon est supérieur au rayon critique, croissent de manière continue. Une description plus fine de ce phénomène est proposée par Zeldovich [ZEL 43].

b) Croissance :

La croissance des précipités α' fait intervenir d'une part le transfert des atomes à travers l'interface et d'autre part la redistribution des deux espèces d'atomes dans l'alliage. Ainsi, la vitesse de croissance dépend de la vitesse à laquelle les atomes sont apportés vers l'interface et la vitesse à laquelle les atomes se réarrangent à l'interface. Le processus le plus lent contrôle la cinétique et impose donc la vitesse de croissance. Il est supposé dans ce système que la mobilité à l'interface est suffisamment élevée et que par conséquent la diffusion en volume contrôle la réaction de croissance. La concentration en soluté à l'interface, C_R (figure 1.7), est contrôlée par l'effet Gibbs Thomson : $C_R = C_E^1 \exp\left(\frac{2\sigma_{\alpha\alpha'} V_{at}}{RkT}\right)$.

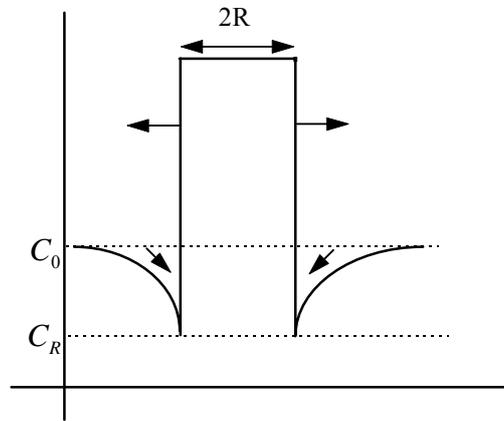


Figure 1.7 : Profil de composition schématisé d'un précipité de rayon R et de composition C_E^2 en croissance dans une matrice de composition nominale C_0 .

Dans la loi parabolique ci-dessous, $C_R = C_E^1$.

La loi de croissance des précipités sphériques est quant à elle décrite par une loi parabolique du type [WAG 91] :

$$R = \left[2 \frac{C_0 - C_E^1}{C_E^2 - C_E^1} Dt \right]^{1/2} \quad (1.4)$$

Afin d'obtenir cette loi, plusieurs hypothèses simplificatrices [ZEN 49] sont nécessaires :

→ Le coefficient de diffusion du soluté est considéré comme indépendant de la concentration.

→ La distribution en taille des précipités est considérée monomodale.

→ Lors de la croissance, la concentration d'équilibre locale (C_R) en soluté à l'interface précipité-matrice est égale à la concentration d'équilibre de la matrice C_E^1 . Cette hypothèse

signifie que l'on néglige l'influence de la courbure des précipités (effet Gibbs-Thomson) : toutes les particules sont supposées être en croissance et le taux de croissance est indépendant de la taille.

→ Chaque particule croît sans être influencée par ses voisines. Les champs de diffusion des particules ne se recouvrent pas, c'est à dire que la concentration loin de la particule est indépendante du temps et reste égale à la concentration nominale C_0 .

Cette expression simplifiée de la croissance des précipités prévoit une évolution du rayon moyen en $t^{0.5}$. Cet exposant en temps est, comme nous le verrons ci-après, très différent de l'exposant en temps obtenu dans le cas du modèle de la décomposition spinodale. Cette différence permet de qualifier expérimentalement le régime observé.

2-2- Décomposition spinodale

La décomposition spinodale consiste en la démixtion continue de deux phases (dans notre cas, les phases α et α'). Toute fluctuation de composition locale du système diminue l'énergie libre.

Les modèles décrivant la décomposition spinodale sont issus de la résolution, par Cahn et Hilliard [CAH 58, CAH 61 et CAH 68], de l'équation générale de la diffusion. Il est ainsi montré que la structure tridimensionnelle du matériau peut être décrite par l'interconnexion de deux phases dont les paramètres principaux pour les décrire sont : la composition (l'amplitude) et la longueur d'ondes λ (extension spatiale) (figure 1.8).

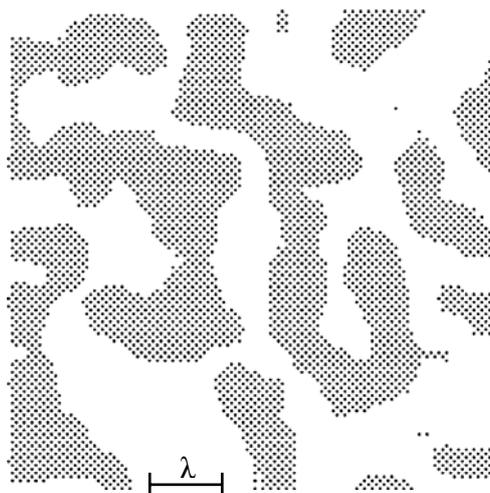


Figure 1.8 : Plan de coupe d'une décomposition spinodale simulée obtenue par simulation Monte Carlo. Les zones noires et blanches correspondent indifféremment aux domaines α ou α' .

Dans ce type de système, l'énergie libre du système est composée de trois termes [POR 92] : l'énergie libre chimique du système, l'énergie d'interface du système et l'énergie de déformation cohérente.

L'énergie libre chimique du système exprime la diminution d'énergie résultant de toutes les variations de concentration du système. Dans un alliage de concentration X_0 en soluté, la variation de concentration entre les zones enrichies et appauvries en soluté sont égale à ΔX (dans les zones riches en soluté $C = X_0 + \frac{\Delta X}{2}$ et dans les zones pauvres en soluté $C = X_0 - \frac{\Delta X}{2}$). L'expression de la variation d'énergie libre chimique du système est donnée par :

$$\Delta G_c = \frac{1}{2} \frac{d^2 G}{dX^2} (\Delta X^2) \quad (1.5)$$

Le second terme représente le changement des énergies d'interfaces du système. Bien que l'interface, entre les zones riches et pauvre en soluté, lors de la décomposition spinodale soit diffuse, elle apporte une contribution à l'énergie libre du système. Pour une modulation de composition de forme sinusoïdale, l'énergie dépend de la longueur d'onde (λ), des variations et de l'écart maximal de concentration (ΔX). L'expression de la variation d'énergie libre d'interface du système est donnée par :

$$\Delta G_\gamma = K \left(\frac{\Delta X}{\lambda} \right)^2 \quad (1.6)$$

où K est une constante de proportionnalité qui dépend des énergies de liaison entre paires d'atomes de même nature et de nature différente.

Le dernier terme introduit l'énergie de déformation cohérente qui est générée par la différence de concentration dans le système. Les différences de paramètres du réseau des zones enrichies et appauvries en soluté imposent une différence d'énergie de contrainte du type [CAHN 61, CAH 62] :

$$\Delta G_s = \eta^2 (\Delta X)^2 E' V_m \quad (1.7)$$

où η est la fraction du changement de paramètre du réseau par unité de concentration ($\eta = \frac{1}{a} \left(\frac{da}{dX} \right)$), E' est le module de Young réduit par le coefficient de poisson ($E' = \frac{E}{(1-\nu)}$), et V_m le volume molaire.

L'introduction de ce terme de contrainte élastique dans l'énergie libre va s'opposer à la démixtion. Il conduit à une nouvelle définition de la frontière entre les domaines de germination-croissance et de décomposition spinodale, appelée la limite de la « spinodale cohérente ».

La variation d'énergie associée à une modification locale de la concentration prend en compte ces principaux effets (équations 1.5-1.6-1.7).

$$\Delta G = \left(\frac{d^2G}{dX^2} + \frac{2K}{\lambda^2} + 2\eta^2 E' V_m \right) \frac{(\Delta X)^2}{2} \quad (1.8)$$

La longueur d'onde de ces fluctuations de composition ainsi que leurs amplitudes augmentent avec le temps. Seules les fluctuations diminuant l'énergie du système ($\Delta G < 0$) peuvent se développer. Par conséquent, dans des conditions de température et de compositions données, seules les fluctuations dont la longueur d'onde est supérieure à une valeur critique (λ_c) se développent. Cette valeur correspond à $\Delta G = 0$:

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{2K}{-\frac{d^2G}{dX^2} - 2\eta^2 E' V}} \quad (1.9)$$

Les fluctuations dont la longueur d'onde est inférieure à λ_c vont disparaître. Cahn [CAH 68] a montré qu'il existait un domaine de longueur d'onde centré sur la valeur λ_m , avec $\lambda_m = \sqrt{2} \lambda_c$, où les longueurs d'ondes s'amplifient.

Une approche différente de la décomposition spinodale a été proposée par Langer, Baron et Miller [LAN 75]. Cette approche permet de décrire la cinétique de démixtion. La démarche de ces auteurs est d'établir une équation de diffusion, résolvable numériquement, permettant d'interpréter la forme des spectres de diffusion obtenus en rayon X ou en neutron.

La théorie LBM permet de calculer l'évolution de λ en fonction du temps. Langer et al. ont montré qu'une loi du type $\lambda = k \times t^a$, avec $a = 0,2$ rend très bien compte de l'évolution observée.

D'autres travaux, basés sur des simulations numériques utilisant la méthode de Monte Carlo, menés par Binder et al. [BIN 74], donnent une valeur de l'exposant a de $1/6$, soit $0,17$. Des travaux expérimentaux réalisés à partir de systèmes se décomposant de manière

« spinodale » [DAN 92, DAN 00, GRU 86, ZHU 86] donnent des valeurs d'exposant comprises entre 0,15 et 0,2.

La transition entre le régime de germination-croissance et la décomposition spinodale n'est à l'évidence pas abrupte. La limite spinodale, qui délimite les deux régimes, n'est que le lieu des points d'inflexions d'une fonction mathématique. Et comme nous l'avons noté précédemment, la position de la ligne spinodale dépend du modèle utilisé.

La transition entre les deux régimes de démixtion peut être décrite par un régime appelé : la germination non classique.

2-3- Germination non classique

La théorie classique de la germination suppose que la composition du germe est constante dans le temps et qu'il présente une interface abrupte avec la solution solide. Selon la théorie de la germination dite non classique, développé par Cahn et Hilliard [CAH 58, CAH 59-a, CAH 59-b], la solution métastable est hétérogène dans le sens où cette dernière contient des fluctuations homophases présentant des interfaces diffuses et une composition du germe loin de la composition d'équilibre. Ainsi, contrairement au modèle précédent, une fluctuation critique de composition doit être décrite par son extension spatiale (un rayon par exemple) et sa composition. Les variations d'énergie libre volumique et d'énergie d'interface ne peuvent plus être considérées de manière indépendante [CAH 58].

Une manière de formaliser ce processus consiste à diviser le volume considéré en petits éléments de volume dV . Ainsi l'énergie libre d'un système homogène de fraction atomique X_0 s'écrit $G_0 = \int_V g(X_0) dV$, où $g(X_0)$ est l'énergie libre par unité de volume. Dans le cas d'un système hétérogène, Cahn et Hilliard [CAH 58] ont montré que l'environnement non uniforme des atomes placés dans un gradient de composition, peut être pris en compte en ajoutant à l'énergie libre de l'élément de volume dV , un terme d'énergie de gradient qui est proportionnel à $(\nabla X)^2$. L'énergie libre d'un système hétérogène s'écrit donc :

$$G = \int_V [g(X) + K^* (\nabla X)^2] dV \quad (1.10)$$

où X est la fraction atomique moyenne de l'élément de volume dV et K^* est un coefficient associé à la variation locale de composition (∇X) . Nous retrouvons ici un formalisme similaire à celui de la spinodale.

Dans le cas où le paramètre de maille de la phase qui se forme est différent de celui de la solution mère, il est nécessaire d'introduire un terme d'énergie élastique. Ce terme s'écrit : $f_{el}(X) = \eta^2 E'(X - X_0)^2$, où η est la variation du paramètre cristallin et $E' = E/(1 - \nu)$ (avec E le module d'Young, ν le coefficient de Poisson).

Finalement, la variation d'énergie associée à l'apparition d'une fluctuation de composition critique dans la solution solide homogène de composition X_0 s'écrit :

$$\Delta G = \int_V [g(X) - g(X_0) + K^* (\nabla X)^2 + \eta^2 E'(X - X_0)^2] dV \quad (1.11)$$

Cette équation peut être interprétée comme celle obtenue avec la théorie classique : si l'on néglige le terme élastique, la contribution positive de l'énergie libre associée au gradient de concentration s'oppose, comme l'énergie interfaciale, à la croissance des fluctuations. Lorsque la différence de composition entre les fluctuations et la matrice est suffisamment importante, la contribution volumique domine alors le système.

L'énergie d'activation du processus de germination est associée à la forme de la fluctuation. Si l'on suppose g connue, le profil de composition du rayon critique dans une solution de composition X_0 peut être obtenu en intégrant l'équation suivante [CAH 59-b] :

$$2K^* \nabla^2 X + 4 \frac{K^*}{r} \nabla X = \frac{\partial g}{\partial X} \Big|_X - \frac{\partial g}{\partial X} \Big|_{X_0} \quad (1.12)$$

La figure 1.9 présente des profils de concentration de germes dans des solutions solides sursaturées de composition X_0 différentes, trempées à $T/T_c = 0,25$, où T_c est la température du haut de la lacune de miscibilité.

Pour une faible sursaturation ($X_0 = 2 \times 10^{-3}$), le germe a une composition qui correspond à celle de la phase β à l'équilibre (X_β^e). Son interface est abrupte comme le prévoit la théorie classique. Le rayon critique (R^*) et l'énergie de formation du germe (ΔG^*) évalués par les théories classique et non classique sont semblables (figure 1.10).

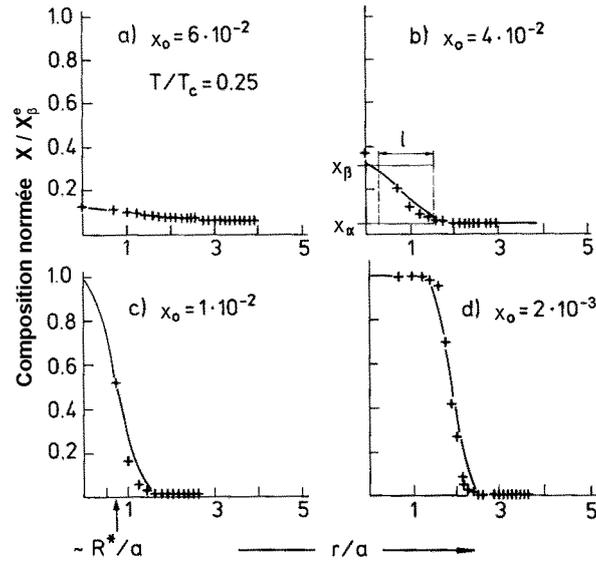


Figure 1.9 : Profil de composition d'un germe sphérique ($r = 0$ au centre) dans différentes solutions solides métastables de composition X_0 trempées à $T = 0.25 T_C$ dans la lacune de miscibilité. Les lignes continues sont calculées à partir du modèle continu de Cahn et Hilliard [CAH 59-b] (équation 1.12), les croix sont calculées à partir d'un modèle de réseau discret [LEG 84]. Les calculs sont basés sur un modèle de solution régulière avec une limite de solubilité $X_\alpha^e = 0,37 \cdot 10^{-3}$ et une limite décomposition spinodale $X_\alpha^s = 6,41 \cdot 10^{-2}$. a est le paramètre de maille du réseau CFC et l la largeur de l'interface.

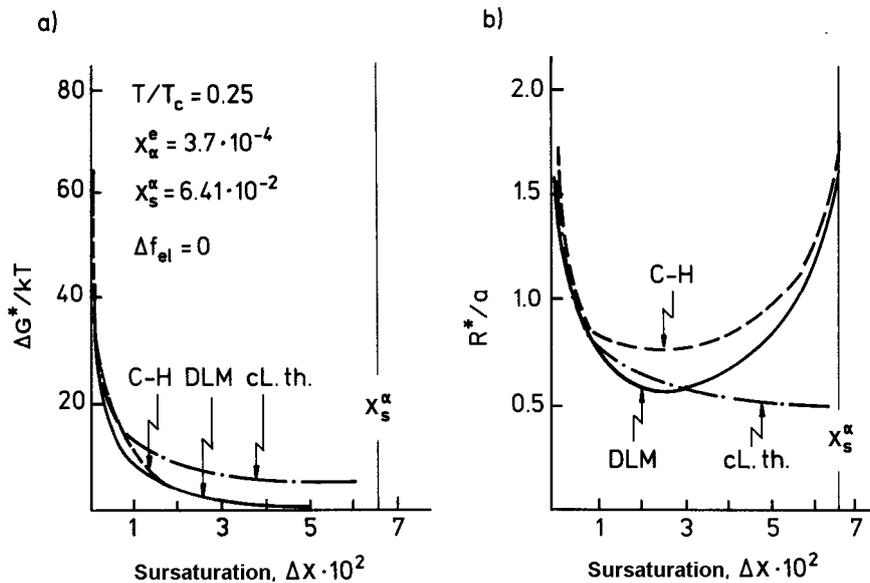


Figure 1.10 : (a) Énergie d'activation ΔG^* et (b) rayon critique en fonction de la sursaturation à $T = 0.25 T_C$ selon la théorie classique (cl. th.), continue non-classique (C-H) et modèle de réseau discret (DLM). R^* correspond au rayon critique du germe à $(X_0 + X_c)/2$ où X_c est la composition au centre du germe [LEG 84].

Lorsque la sursaturation augmente, le germe critique devient de plus en plus diffus (interface non abrupte) et la concentration au centre du germe diminue (figure 1.9). Lorsque la composition initiale X_0 se rapproche de la limite spinodale, la théorie non classique prédit une énergie de formation de germes critiques qui tend vers zéro et une extension spatiale des fluctuations critiques qui augmente jusqu'à devenir infinie sur la ligne spinodale.

Il n'existe donc pas de barrière formelle séparant les régimes de germination-croissance et de décomposition spinodale, la transition s'effectue de façon continue.

2-4- Coalescence : théorie LSW

A la fin de la période de germination-croissance, la distribution en taille des précipités est plus ou moins large. Il est attendu alors, par effet Gibbs-Thomson, que la concentration d'équilibre à l'interface, C_R , varie d'un précipité à l'autre selon l'expression :

$$C_R = C_E^1 \exp\left(\frac{2\sigma_{\alpha\alpha'} V_{at}}{RkT}\right) \quad (1.13)$$

La solubilité C_R décroît avec le rayon. De ce fait, le taux de croissance des particules, donné par la relation : $\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left(\frac{C(t) - C_R}{C_E^2 - C_R} \right)$, devient dépendant de la taille : les particules pour lesquelles $C_R < C(t)$ croissent (la croissance est d'autant plus rapide que C_R est petit, donc que R est grand) et les particules pour lesquelles $C_R > C(t)$ se dissolvent. Les particules pour lesquelles $C_R = C(t)$ ont une vitesse de croissance nulle.

Les particules de faible taille se dissolvent au bénéfice des plus grandes. La distribution en taille des particules évolue continuellement, la taille moyenne augmente. Ce processus, appelé coalescence, conduit généralement à une diminution de la densité numérique de précipités.

Ce régime peut commencer pendant la période de croissance voire dans certains cas au cours de la germination. Ce régime est appelé coalescence transitoire. Cependant, la coalescence devient prédominante dans les stades avancés de la précipitation.

Le processus de coalescence est un problème de diffusion complexe. Lifshitz, Slyozov [LIF 61] et Wagner [WAG 61] ont proposé une approche simplificatrice dans leur théorie classique de coalescence (théorie LSW).

La théorie LSW repose sur les hypothèses suivantes :

→ La fraction volumique précipitée, $F_v = \frac{4\pi}{3} \bar{R}^3 N_v$ (avec N_v : nombre de précipités par unité de volume), doit être proche de zéro. Cette hypothèse signifie que le système est très dilué. Cette condition implique que chaque particule n'interagit qu'avec la matrice infinie.

→ La fraction volumique est constante, ce qui implique une sursaturation quasi nulle.

→ Les précipités sont de tailles suffisantes ($\frac{2\sigma_{\alpha\alpha'}V_{at}}{RkT} \ll 1$) pour permettre d'utiliser la

version linéarisée de l'équation de Gibbs-Thomson.

→ Les précipités sont toujours supposés sphériques.

Suivant ces hypothèses, la coalescence des particules de rayon moyen \bar{R} est donnée par la relation suivante :

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = \frac{8}{9} \frac{D\sigma_{\alpha\alpha'}C_E^1V_{at}}{(C_E^2 - C_E^1)R_gT} t \equiv b_{LSW}t \quad (1.14)$$

et la densité de ces particules diminue avec le temps selon :

$$N_v^{-1} - N_{v0}^{-1} = \frac{4\pi}{3} F_v^{-1} b_{LSW}t \quad (1.15)$$

\bar{R}_0 et N_{v0} sont respectivement le rayon moyen des particules et leur densité au début de la coalescence.

Plusieurs travaux ont été réalisés afin de comprendre l'effet de l'augmentation de la fraction volumique sur la théorie LSW. Il a été montré que le taux de coalescence dépend de la F_v [VOO 84]. Toutefois il a été observé que l'évolution du rayon moyen des précipités (\bar{R}) quant à elle n'est pas affecté par la modification de la fraction volumique.

3- Conclusion

Ces rappels montrent la complexité du diagramme de phase Fe-Cr aux températures inférieurs à 500°C. Suivant la teneur en chrome, mise en ordre, germination-croissance ou décomposition spinodale peuvent être observées. Ces transformations sont toutes formalisées au prix de sévères hypothèses.

Dans le cadre des travaux reportés ici, seuls les mécanismes de germination-croissance et décomposition spinodale seront d'intérêts. En effet, les alliages Fe-Cr dilués utilisés pour la paramétrisation et la comparaison avec les simulations numériques se décomposent selon un mécanisme de germination-croissance-coalescence. La forte teneur en chrome de la ferrite des aciers austéno-ferritiques privilégie le mécanisme « spinodal ».

Bibliographie

- [AND 87] J-O Andersson, B. Sundman, CALPHAD, Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 11, 83 (1987).
- [AUG 90] P. Auger, F. Danoix, A. Menand, S. Bonnet, J. Bourgoin, M. Guttman, Mater. Sci. And Techn., 6, 301 (1990).
- [BEC 35] R. Becker, W. Döring, Ann. Phys., 24, 179 (1935).
- [BIN 74] K. Binder, D. Stauffer, Phys. Rev. Lett., 33, 1006 (1974).
- [BON 08] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, Scripta Mater., 59, 1193 (2008).
- [CAH 58] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, J. Chem. Phys., 28 (1958) 258
- [CAH 59-a] J.W. Cahn, J. Chem. Phys., 30, 1121 (1959).
- [CAH59-b] J.W. Cahn and J.E. Hilliard, J. Chem. Phys., 31, 688 (1959).
- [CAH 61] J.W. Cahn, Acta Metal., 9, 795 (1961).
- [CAH 62] J.W. Cahn, Acta Metal., 10, 907 (1962).
- [CAH 68] J.W. Cahn, Trans. Metal Soc. AIME 242 (1968) 166
- [CHA 71] D. Chandra, L.H. Schwartz, Met. Trans., 2, 511 (1971).
- [CHU 87] Chuang and all., CALPHAD, Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 11, 57 (1987).
- [COT 02] S. Cottenier, B. De Vries, J. Meersschaut, M. Rots, J. Phys. Condens. Matter., 14, 3275 (2002).
- [DAN 92] F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, Surf. Sc., 266, 364 (1992).
- [DAN 00] F. Danoix, P. Auger, Materials Characterization, 44, 177 (2000).
- [DIN 91] A.T. Dinsdale, CALPHAD, Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 15, 317 (1991).
- [FIS 53] R.M. Fisher, E.J. Dullis, K.G. Carroll, Trans AIME, 197, 690 (1953).
- [GRO 73] P.J. Grobner, Metal. Trans., 4, 251 (1973).
- [GRU 86] R. Grune, P. Haasen, J. de Phys., C2, 47, 259 (1986).

- [HAF 01] R. Hafner, D. Spišák, R. Lorenz, J. Hafner, *J. Phys. Condens. Matter.*, 13, 239 (2001).
- [IMA 66] Y. Imai et al., *Sci. Rep. Res. Inst. Tokoku University*, 18, 56 (1966).
- [KLA 06] T.P.C. Klaver, R. Drautz, M.W. Finnis, *Phys. Rev. B*, 74, 094435 (2006).
- [LAN 75] J.S. Langer, M. Bar-on, H.D. Miller, *Phys. Rev. A*, 11, 1417 (1975).
- [LEG 84] F.K. LeGoues, Y.W. Lee, H.I. Aaronson, *Acta Metall.*, 32, 1837 (1984).
- [LIF 61] M. Lifshitz and V.V. Slyosov, *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 35 (1961).
- [NIC 80] T.J. Nichol, A. Datta, G. Aggen, *Metal. Trans. A*, 11A, 1853 (1980).
- [POR 92] D.A. Porter, K.E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*, (1992).
- [SAU 98] N. Saunders, A.P. Miodownik, *CALPHAD Calculation of Phase Diagrams A Comprehensive Guide*, Pergamon Press, Oxford, 1998.
- [VOL 26] M. Volmer, A. Weber, *Z. Chem.*, 119, 277 (1926).
- [VOO 84] P.W. Voorhees, M.E. Glicksman, *Acta metal.*, 32, 2013 (1984).
- [WAG 61] C. Wagner, *Z. Elektrochem.*, 65, 581 (1961).
- [WAG 91] R. Wagner, R. Kampman, dans "Materials Science and Technology - A Comprehensive Treatment", éd. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, VCH, Vol. 5 (1991).
- [WIL 57] R.O. Williams, H.W. Paxton, *J. Iron Stell Inst.*, 185, 358 (1957).
- [WIL 58] R.O. Williams, *Trans. TMS-AIME*, 212, 497 (1958).
- [ZEL 43] J. B. Zeldovich, *Acta Physicochim*, 18 (1943).
- [ZEN 49] C. Zener, *J. Appl. Phys.*, 20, 950 (1949).
- [ZHU 86] F. Zhu, P. Haasen and R. Wagner, *Acta Metall.*, 34,457 (1986).

Chapitre 2

Techniques d'analyse et de simulation

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des techniques utilisées lors de ce travail : la microscopie ionique, la sonde atomique et la simulation Monte Carlo. Ces outils expérimentaux et de simulation ont été choisis pour leur résolution ultime : l'atome. Nous le verrons ci-après, une comparaison à même échelle est ainsi possible.

La caractérisation de la microstructure des aciers austéno-ferritiques ainsi que des alliages modèles Fe - 20% at. Cr, a été réalisée principalement par sonde atomique tomographique compensée en énergie (EC-TAP). Cette technique permet de réaliser une analyse chimique fine de la microstructure des métaux. Elle est également étroitement liée à celle de la microscopie ionique. Ces deux techniques sont couplées au même instrument. Les principes de la microscopie ionique et de la sonde atomique reposent sur deux phénomènes physiques : l'ionisation et l'évaporation par effet de champ. La microscopie ionique permet, entre autre, de caractériser le réseau cristallin de l'échantillon analysé. Les analyses, par sonde atomique compensée en énergie, permettent de caractériser à l'échelle atomique, dans l'espace direct et en trois dimensions la microstructure de l'acier étudié. Plusieurs outils de traitement de données ont été développés afin d'analyser finement à l'échelle subnanométrique les structures observées.

Les méthodes de simulation Monte Carlo cinétique permettent de simuler la décomposition des alliages opérant par diffusion lacunaire. L'utilisation de ces techniques de simulations, dans le cadre de cette thèse, a pour but d'étudier la décomposition des alliages modèles Fe-Cr. Ce travail de simulation s'inscrit dans un cadre plus large dont l'objectif est de simuler la décomposition spinodale et la précipitation de la phase G dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques.

La présentation des techniques expérimentales est divisée en quatre parties. Dans un premier temps, un rappel non exhaustif sur le principe et l'intérêt de la microscopie ionique est présenté. Ensuite la méthode d'identification de la ferrite des aciers austéno-ferritiques par microscopie ionique est indiquée. Dans un troisième temps, les principes de la sonde atomique tomographique et de la compensation en énergie sont rappelés. Pour finir, les outils classiques pour la caractérisation de la décomposition spinodale sont décrits. La forme particulière de l'enchevêtrement des phases α et α' a nécessité de développer un nouvel outil permettant de déterminer les grandeurs caractéristiques. Ce nouvel outil d'analyse est également présenté dans cette partie.

La présentation de la technique de simulation Monte Carlo est elle divisée en trois parties. Dans une première partie, nous développons le principe des simulations Monte Carlo. Ensuite l'équation pilote est décrite. Nous terminons par la présentation de l'algorithme à temps de résidence. Son application aux alliages Fe-Cr apparaîtra au sein de chacune des parties.

1- Techniques expérimentales

1-1- Le microscope ionique

La microscopie ionique, inventée il y a plus de 50 ans par Müller [MUL 51], a donné lieu à la première observation à l'échelle atomique de la surface d'un métal. C'est une technique d'analyse qualitative et destructive.

a) Principe

Le principe de cette technique [BLA 96] repose sur l'ionisation par effet de champ d'un gaz à la surface de l'échantillon. Ce phénomène nécessite un champ électrique intense de 30 à 50 V/nm. Pour cela l'effet de pointe est utilisé, d'où la préparation de l'échantillon sous cette forme (voir annexe I). Le rayon de courbure R de l'échantillon doit être inférieur à 100 nm. Ainsi lorsqu'un potentiel électrique V , de quelques kilovolts (2 à 12 kV), est appliqué à l'échantillon, un champ électrique intense est créé en surface de l'échantillon, dont l'intensité est donnée par la relation suivante :

$$E = \frac{V}{\beta R} \quad (2.1)$$

Dans cette relation β est un facteur géométrique qui caractérise la forme du conducteur. Dans le cas d'une sphère, β vaut 1. Dans le cas d'une pointe, β est compris entre 2 et 8 [MIL 96]. La valeur du champ électrique à l'extrémité de la pointe est ainsi de l'ordre de 50 V/nm ce qui permet l'ionisation des atomes de gaz rare (He, Ne) introduits dans l'enceinte (sous une pression de 10^{-3} Pa). A la surface d'un échantillon de fer : $E_{Ne} = 34$ V/nm.

Les ions produits sont accélérés par le champ électrique vers un détecteur phosphorescent (figure 2.1-a) et forment sur l'écran de visualisation une image agrandie des modulations du champ électrique au voisinage de la surface de l'échantillon. Nous obtenons ainsi une image projetée des atomes de la surface de l'échantillon.

L'image obtenue sur l'écran est une projection quasi-stéréographique de la surface de la pointe. Les trajectoires rectilignes des ions s'intersectent toutes en un point P (figure 2.1-a) différent de O. La distance $OP = mR$ où m est un facteur de compression. Les points les plus intenses observés sur l'image correspondent aux zones de la surface où le champ électrique est le plus intense, c'est à dire aux rugosités à l'échelle atomique. En effet, les rugosités de la pointe donnent lieu à un rayon de courbure localement très faible, et donc à un champ électrique très élevé (équation 2.1).

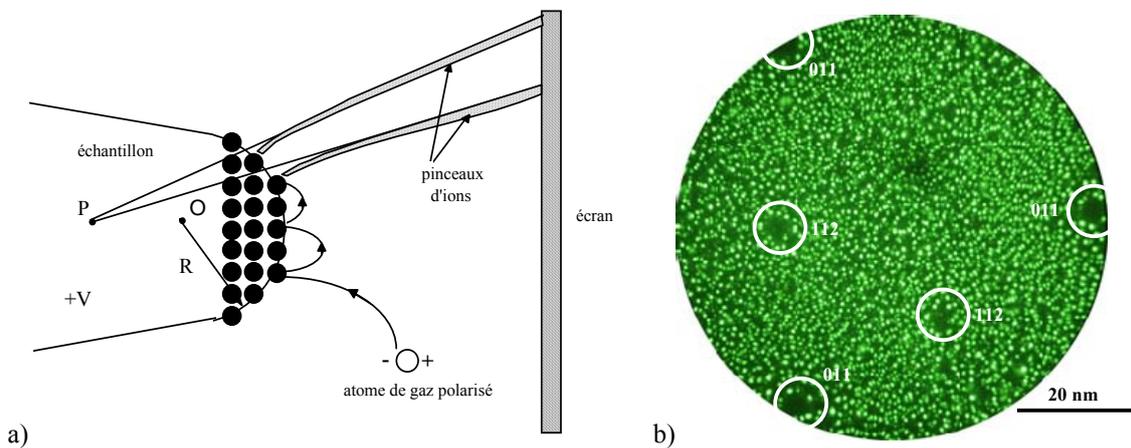


Figure 2.1 : a- Principe du microscope ionique.
b- Microscopie ionique de la phase ferritique
d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000h à 323°C.

Dans le cas d'un échantillon cristallin, l'empilement des plans selon les différentes directions cristallographiques donne lieu à un contraste de cercles concentriques appelés pôles. Ils proviennent de l'intersection des plans avec l'extrémité hémisphérique de la pointe. Les atomes de bord de plans sont le siège d'un champ électrique très intense permettant

l'ionisation préférentielle des atomes du gaz image. L'image ionique de la phase ferritique d'un échantillon d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000h à 323°C, présentée figure 2.1-b, montre clairement les contrastes de pôles associés aux différentes directions cristallographiques. A l'aide des symétries observées, celles-ci peuvent être identifiées sans ambiguïté. La disposition de ces pôles est, au même titre que les raies de diffraction X ou électronique, caractéristique de la structure cristallographique de l'échantillon. L'indexation de pôles permet, par conséquent, d'identifier la structure cristalline de la phase observée.

b) Grandissement et résolution des images ioniques

Les caractéristiques de ce microscope à projection, telles le grandissement et le pouvoir de séparation, dépendent de la forme générale et locale de la surface de l'échantillon. Ce microscope à projection ne possède pas de système optique (lentille, ...), il n'est donc pas soumis à leurs aberrations.

Le grandissement de l'image (G) dépend de la distance échantillon-écran (L), du rayon de courbure (R) de l'apex de l'échantillon supposé hémisphérique et du facteur de compression (m) qui rend compte de la géométrie de la pointe. Le facteur m peut être mesuré expérimentalement. Il est en général compris entre 0,3 et 0,6. L'expression de G est de la forme :

$$G = \frac{L}{(m+1) \times R} \quad (2.2)$$

Ainsi, pour une distance pointe-écran de quelques centimètres (sur le microscope utilisé dans le cadre de cette thèse $L \approx 8$ cm), le grandissement obtenu est supérieur à 10^6 .

La résolution de l'image dépend de nombreux facteurs. Les facteurs les plus importants sont la température de l'échantillon, l'intensité du champ électrique à la surface de l'échantillon et la nature du gaz image.

La diminution de la température de l'échantillon permet d'affiner les pinceaux d'ions (figure 2.1-a) accélérés vers l'écran de visualisation. La réduction de la taille de spot lumineux sur l'écran améliore ainsi la résolution de l'image. Les images sont en général réalisées pour des températures d'échantillons inférieures à 80 K. Dans le cas des aciers austéno-ferritiques, la température utilisée pour obtenir une bonne résolution des microscopies ioniques est de 40K.

Une image ionique est stable uniquement si le champ d'ionisation des atomes de gaz est inférieur au champ d'évaporation du matériau étudié. Dans notre cas, le matériau est constitué principalement de fer (champ d'évaporation de 35 V.nm^{-1}) et le gaz image utilisé est le néon qui possède un champ d'ionisation de 34 V.nm^{-1} .

c) Contraste atomique et de phase

Dans le cas d'un métal pur, la résolution atomique peut être atteinte pour les plans atomiques peu denses, car le champ électrique est suffisamment modulé pour distinguer un atome de son voisin.

Dans le cas des alliages, deux phénomènes liés à la présence d'espèces chimiques différentes expliquent une dégradation du contraste des images : l'évaporation préférentielle et l'ionisation sélective.

Considérons un alliage binaire AB. Si l'espèce B a un champ d'évaporation plus faible que l'espèce A ($E_A > E_B$), l'évaporation préférentielle des atomes B conduit à un contraste local sombre provoqué par la perte des atomes B à la surface de l'échantillon.

L'ionisation sélective est due, quant à elle, à l'ionisation préférentielle du gaz image auprès de l'une des deux espèces. Dans ce processus, le transfert électronique par effet tunnel est favorisé suivant la nature de l'atome. Cette ionisation sélective conduit à un flux d'ions plus important pour l'une des deux espèces, et par conséquent, à un contraste brillant sur les images ioniques.

A cela, peut s'ajouter le contraste de phase lorsque le matériau est multi-phasé. Ce contraste est lié à une différence de champ d'évaporation entre les phases en présence. Pour un potentiel appliqué à l'échantillon, la phase à plus haut champ d'évaporation développera en surface un rayon de courbure d'équilibre plus faible, satisfaisant à l'équation 2.1. Cette phase apparaîtra donc en contraste plus brillant sur l'image ionique [MIL 96].

Dans le cas d'un alliage fer - chrome, le champ d'évaporation du chrome (29 V.nm^{-1}) est inférieur à celui du fer (35 V.nm^{-1}). La décomposition de ce type d'alliage produisant deux phases chimiquement différentes, une différence importante de champs d'évaporation entre les phases α et α' , conduit à un contraste de phase. La phase à bas champ d'évaporation (α'

riche en chrome) apparaît ainsi en contraste sombre sur les microscopies ioniques quelque soit sa morphologie (figure 2.2).

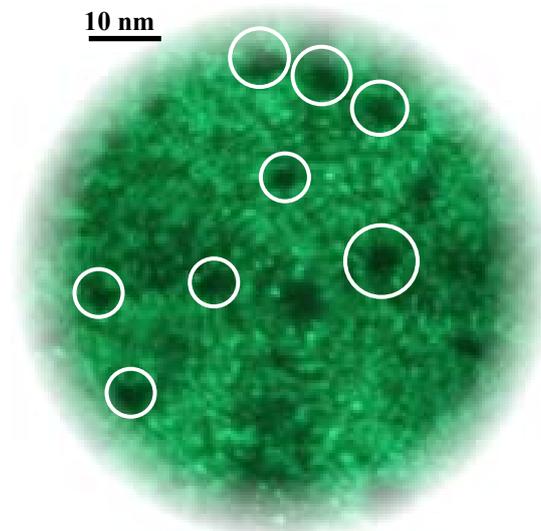


Figure 2.2 : Exemple d'images ioniques obtenues sur un alliage modèle Fe-20% at. Cr vieilli 1 067 h à 500°C.
Cercle blanc : mise en évidence des phases α' .

1-2- Identification de la ferrite – conditions analyses

Dans le cadre de l'étude des aciers austéno-ferritiques, la microscopie ionique a été utilisée principalement afin d'identifier la nature de la phase analysée.

Les aciers austéno-ferritiques sont des aciers biphasés, dans lesquels la phase austénitique γ n'est le siège d'aucune transformation microstructurale lors de vieillissements thermiques. Seule la ferrite α présente une évolution microstructurale durant le vieillissement thermique. Les analyses doivent donc être réalisées dans la phase ferritique des aciers austéno-ferritiques. Toutefois la ferrite est minoritaire dans ces aciers. La fraction volumique formée est au maximum de 30% et au minimum de 19%. Selon le protocole spécifique de la préparation d'échantillon, défini en annexe 1, environ 80% des échantillons ont présenté la phase ferritique dans la zone analysable.

Ainsi, même si 80% des cas sont favorables, l'identification de la phase présente à l'apex de l'échantillon est indispensable dans l'étude des aciers austéno-ferritiques. La microscopie ionique permet de caractériser la structure cristallographique de la phase présente ; structure cubique centrée de la ferrite ou structure cubique faces centrées de l'austénite.

La figure 2.3 présente les deux types de micrographies ioniques obtenues pour différents échantillons issus d'un matériau vieilli 100 000 h à 323°C. Dans le cas de la première micrographie (figure 2.3-a), la structure cristallographique identifiée est le système ferritique cubique centré. L'apex de la pointe est donc constitué de ferrite. Dans le cas de la seconde micrographie (figure 2.3-b), aucun contraste de pôle n'est observé. Dans le cas des matériaux cristallins, l'absence de pôle est généralement associée au désordre chimique qui altère la résolution atomique [MIL 87]. Cette seconde micrographie est ici associée, par déduction, à la phase austénitique. Les deux phases ayant des compositions différentes, cette association est confirmée par analyse chimique.

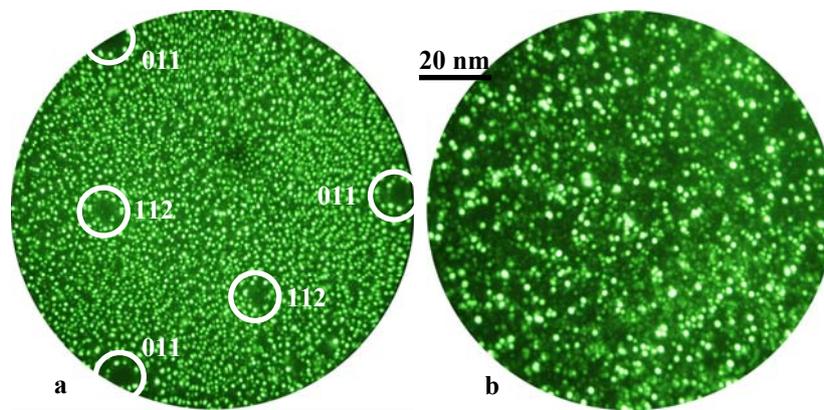


Figure 2.3 : Micrographies ioniques caractéristiques de la ferrite (a) et de l'austénite (b) présentes dans les aciers austéno-ferritiques obtenues dans un acier vieilli 100 000 h à 323°C.

D'une manière générale, la microscopie ionique permet d'observer les « atomes », mais elle ne permet pas de les identifier chimiquement. L'analyse chimique est l'un des avantages de la sonde atomique tomographique.

1-3- Sonde atomique tomographique compensée en énergie

a) Principe

La sonde atomique est une technique d'analyse quantitative et destructive. Elle repose sur le phénomène d'évaporation par effet de champ. Cette technique allie les possibilités du microscope ionique à celle d'un spectromètre de masse à temps de vol. Elle permet d'identifier la nature des atomes qui constituent l'échantillon dans une région préalablement localisée par microscopie ionique.

Le schéma de principe de la sonde atomique est représenté figure 2.4. A la différence de la microscopie ionique, l'échantillon est placé dans une enceinte sous ultravide (avec une

pression résiduelle d'environ 10^{-7} Pa). Les atomes de surface de l'échantillon sont évaporés, sous la forme d'ions n fois chargés, en superposant au potentiel continu (V_{continu}) des impulsions haute tension de quelques nanosecondes ($V_{\text{impulsion}}$) à une fréquence de 2 000 Hz. A chaque impulsion, des mesures de temps de vol sont réalisées. L'arrêt des compteurs de temps est contrôlé par la détection de l'impact des ions sur le détecteur. Sur chaque pulse des atomes peuvent être évaporés. L'échantillon est ainsi analysé atome par atome, couche atomique après couche atomique.

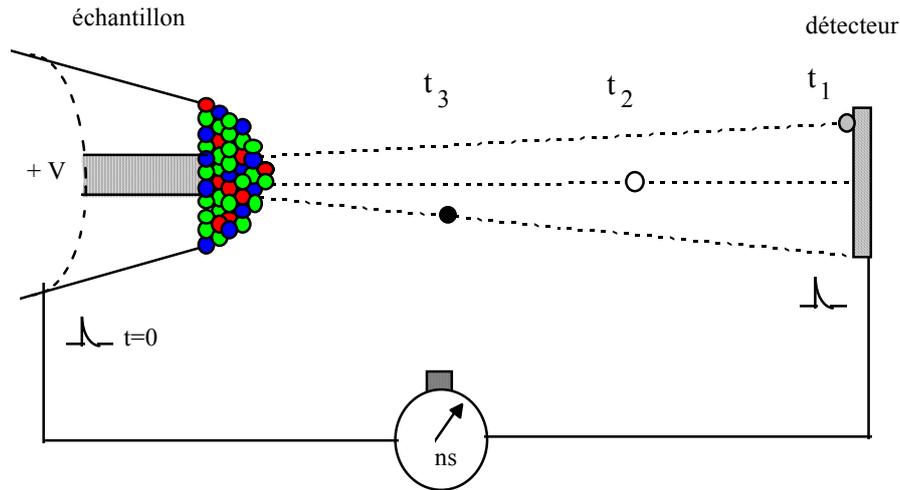


Figure 2.4 : Schéma de principe de la sonde atomique.

La mesure du temps de vol permet d'accéder au rapport masse (m) sur l'état de charge (n), et par voie de conséquence à la nature chimique de l'ion évaporé. En effet, la quasi-totalité de l'énergie potentielle de l'ion étant brutalement transformée en énergie cinétique, il est possible d'écrire :

$$n \times e \times V = \frac{m \times v^2}{2} \quad (2.3)$$

avec m la masse de l'ion (u.m.a.), v sa vitesse, e la charge de l'électron et V le potentiel appliqué à l'échantillon. L'ion acquiert sa vitesse quasi-instantanément, en comparaison à la durée du vol entre la surface de l'échantillon et le détecteur, sa vitesse peut donc être considérée comme constante et donnée par la relation : $v = L/t_v$, avec L la longueur de vol (distance échantillon-détecteur) et t_v est le temps de vol. L'ion est alors identifié par son rapport masse sur état de charge ($M = m/n$) :

$$\frac{m}{n} = 2 \times e \times V \times \frac{t_v^2}{L^2} \quad (2.4)$$

Le rapport m/n s'exprime en unité de masse atomique (u.m.a.).

Dans le début des années 90, l'utilisation de détecteurs sensibles à la position des impacts des ions a permis l'apparition des sondes atomiques tomographiques (figure 2.5) [BAS 95, BLA 93, DEC 93]. Cette nouvelle génération d'instrument permet de reconstruire, atome par atome, un élément de volume de matériau métallique (taille typique de volume : $10 \times 10 \times 100 \text{ nm}^3$).

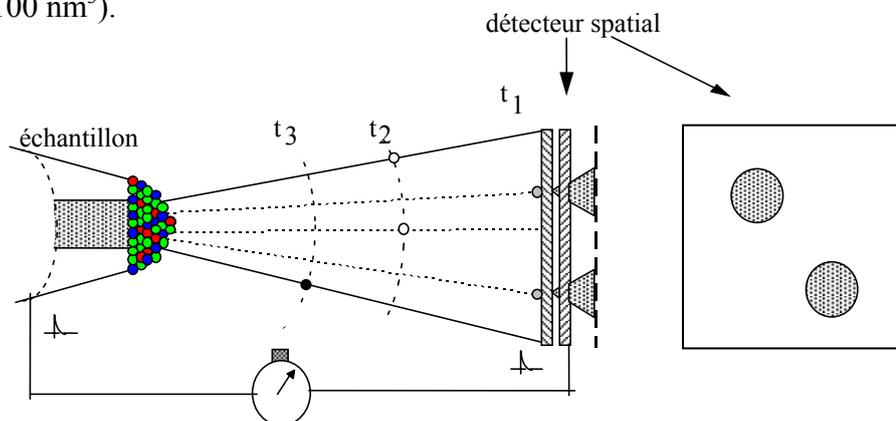


Figure 2.5 : Schéma de principe de la sonde atomique tomographique.

Le détecteur spatial est sensible à des impacts multiples, simultanés ou non. Il est constitué d'un amplificateur de signaux (deux galettes de microcanaux) placé devant un détecteur « aDLD » (advanced Delay Line Detector). Ce type de détecteur utilise le principe des lignes à retard. Il est constitué de deux bobinages croisés de fils de cuivre. Lorsqu'une gerbe d'électron, créée par l'impact d'un ion sur l'amplificateur, impacte le double bobinage, un signal électrique se propage sur chaque fil. L'enregistrement des signaux à chaque extrémité des deux fils permet de mesurer les différences de temps de propagation entre le haut, le bas, la gauche et la droite du détecteur, et d'en déduire avec précision la position de l'impact. L'aDLD permet également la déconvolution des coordonnées d'un ensemble d'ions arrivés lors d'un même impact.

Ce microscope étant un microscope à projection quasi-stéréographique, la position des atomes au moment de leur ionisation est déduite de la position des impacts des ions sur le détecteur par une simple opération de projection.

La profondeur analysée est simplement déduite du nombre d'atomes détectés et de leur volume atomique. Une description détaillée du protocole de reconstruction est présentée dans les références [BAS 95, BAS 97].

Ainsi, la position et la nature chimique de chaque atome détecté sont calculées. Couche atomique après couche atomique, une reconstruction en trois dimensions du volume analysé est alors réalisée.

b) Rendement de détection et résolution spatiale

Le rendement de détection théorique est égal à 50%. Il correspond à la surface ouverte de la première galette de microcanaux. Par conséquent, 50% des ions qui arrivent sur le détecteur ne sont pas collectés [DEC 93]. Ces ions sont perdus de manière aléatoire, et donc n'affectent en aucun cas la quantitativité des compositions mesurées.

La résolution spatiale en profondeur est égale à la distance réticulaire. Il est ainsi possible de visualiser les plans atomiques dont la normale est parallèle à la direction d'analyse. Un exemple est donné sur la figure 2.6.

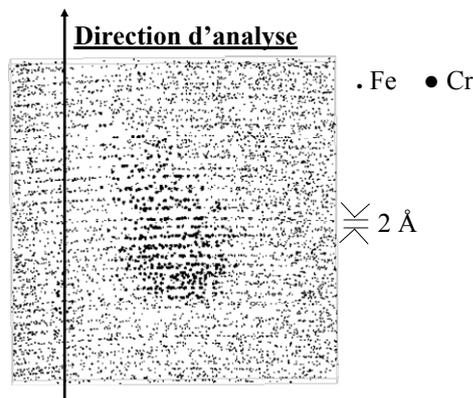


Figure 2.6 : Alliage Fe-Cr vieilli à 500°C pendant 240h. Analyse suivant la direction [110] ($V = 10 \times 3 \times 10 \text{ nm}^3$).

En revanche, l'image du réseau cristallin est « brouillée » dans le plan perpendiculaire à la direction de l'analyse. La résolution latérale est en effet de quelques Angströms. Cette plus faible résolution latérale n'est pas due à l'instrument, mais à la physique de l'émission par effet de champ. En effet, pour une distance pointe – détecteur de 60 cm, et pour un rayon de courbure à l'extrémité de la pointe de 50 nm, le grandissement, donné par l'équation 2.2, est environ de 5×10^6 . Une erreur de 1 mm sur la position de l'impact d'un ion sur le détecteur correspond donc à une erreur de l'ordre de l'Angström à la surface de l'échantillon. Or les détecteurs utilisés permettent d'atteindre aisément une précision inférieure au millimètre. L'altération de la résolution latérale est donc due à des aberrations de trajectoires, lors du départ d'un ion de la surface de la pointe. Les atomes voisins de l'ion qui quitte la surface peuvent influencer sa trajectoire et modifier aussi le site d'ionisation de quelques Angströms.

c) Résolution en masse

Les données peuvent être représentées sous la forme d'un spectre de masse (figure 2.7) indiquant le nombre d'ions détectés en fonction de leur rapport masse sur charge, exprimé en unité de masse atomique (u.m.a.).

Le décompte du nombre d'atomes associé à chaque pic permet de mesurer la concentration de chacun des éléments dans l'ensemble du volume analysé (appelée également composition globale du volume analysé). L'incertitude (ΔC) sur la concentration mesurée (C) est une incertitude d'échantillonnage statistique. Elle dépend de la taille de l'échantillon, autrement dit, du nombre d'atomes collectés (N). Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta C = 2\sigma \quad \text{où} \quad \sigma = \sqrt{\frac{C \times (1 - C)}{N}} \quad (2.5)$$

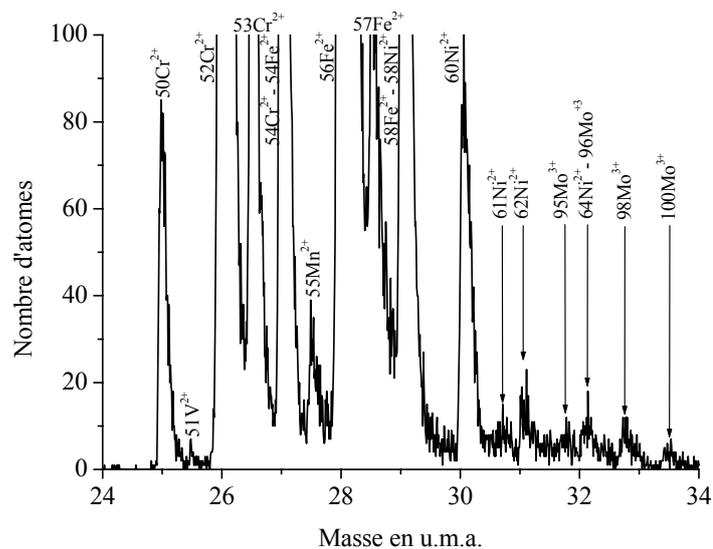


Figure 2.7 : Spectre de masse obtenu lors d'une analyse de 100 000 atomes de la ferrite d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000 h à 323°C.

Une des caractéristiques importantes d'une sonde atomique est sa résolution en masse. Elle caractérise la capacité de l'instrument à résoudre deux pics voisins sur le spectre de masse. Elle est définie par le quotient du rapport masse sur l'état de charge ($M = m/n$ en u.m.a.), donnant la position du pic considéré, sur la largeur de ce pic à 10% de sa

hauteur $\frac{M}{\Delta M_{10\%}}$ [DEC 93].

Un des phénomènes principaux, qui dégrade la résolution en masse, est le déficit en énergie des ions [BEM 03-a]. Il est responsable de l'élargissement des pics sur le spectre de

masse (figure 2.7). Nous avons vu que l'évaporation des atomes de la pointe est provoquée par une impulsion électrique. Durant cette impulsion, la montée en potentiel abrupte est suivie d'une décroissance s'étalant sur plus de 10 nanosecondes (figure 2.8). Il existe donc une probabilité non nulle qu'un ion ne soit pas évaporé au sommet de l'impulsion. L'énergie de cet ion sera alors inférieure à celle d'un ion de même nature évaporé au sommet de l'impulsion. Le temps de vol de cet ion sera alors légèrement supérieur, son rapport masse sur charge calculé sera donc plus élevé (équation 2.4).

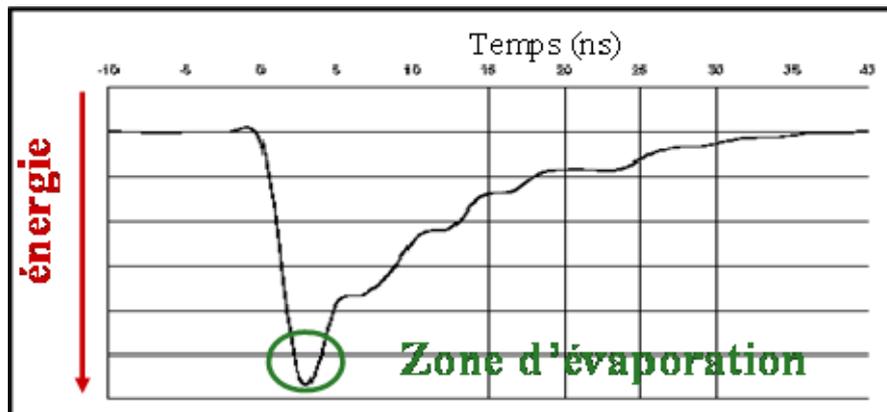


Figure 2.8 : Forme du pic de tension imposé à la pointe

Pour résoudre ce problème, une sonde atomique compensée en énergie a été développée au laboratoire [BEM 03-b]. La compensation en énergie est réalisée à l'aide d'une lentille électrostatique de type réflectron (figure 2.9).

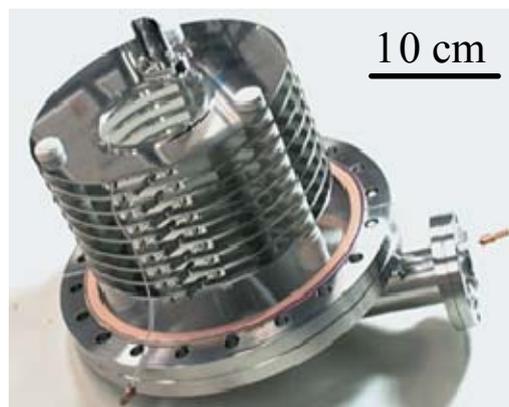


Figure 2.9 : Photographie de la lentille électrostatique présente sur la sonde atomique tomographique compensée en énergie.

Le réflectron est un miroir électrostatique (figure 2.10). Il compense l'étalement de temps de vol (i.e. la masse détectée, équation 2.4) par une diminution de la longueur de vol. Plus l'ion est évaporé au sommet du pulse de tension, plus le temps de vol dans le réflectron sera important et inversement. Le réflectron réalise une focalisation temporelle qui améliore la

résolution en masse des spectres (figure 2.11). Par exemple la résolution en masse ($\frac{M}{\Delta M_{10\%}}$) de l'isotope majoritaire du fer augmente de 86 à 280 entre le spectre non compensé en énergie (figure 2.11-a) et celui compensé en énergie (figure 2.11-b). L'utilisation d'un réflectron permet donc d'améliorer d'un facteur 3 la résolution en masse des spectres.

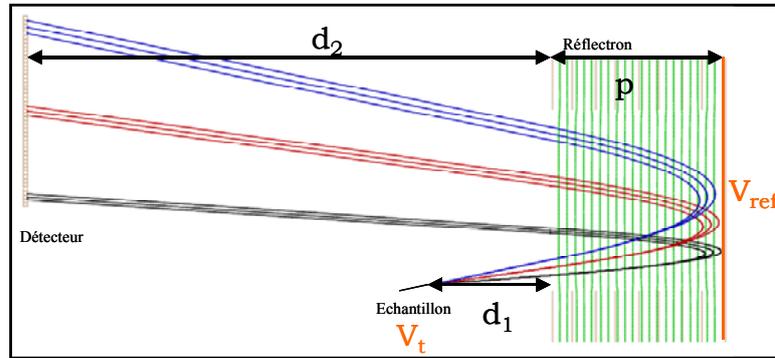


Figure 2.10 : Schéma de principe du fonctionnement du réflectron.

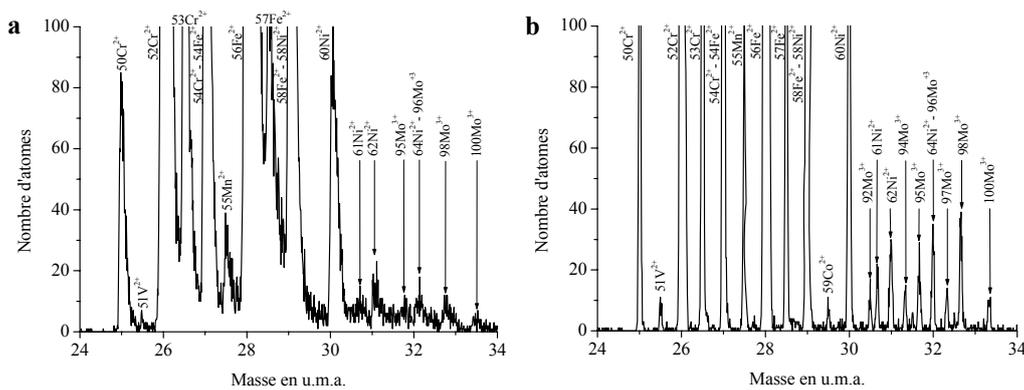


Figure 2.11 : Spectres de masse obtenu lors d'une analyse de 100 000 atomes de la ferrite d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000 h à 323°C :
 a- avec une sonde atomique tomographique.
 b- avec une sonde atomique tomographique compensée en énergie.

d) Artefacts liés à la technique

Notons que plusieurs phénomènes peuvent détériorer le spectre de masse et donc la reconstruction 3D du volume analysé. Le masquage isotopique, les recouvrements isotopiques et l'évaporation préférentielle dégradent les spectres de masse et peuvent biaiser les mesures de compositions chimiques. Le grandissement local, lui, peut dégrader la reconstruction 3D.

Le masquage isotopique :

Les temps de vols respectifs de deux ions de même rapport masse sur charge sont très proches l'un de l'autre. Si ces deux ions sont évaporés sur la même impulsion, ils peuvent atteindre le détecteur en même temps. L'arrivée simultanée de ces deux ions est alors

considérée comme un événement unique. Il en résulte une perte d'information qui peut biaiser les mesures de composition. Le taux de masquage isotopique dépend de la concentration de chacune des espèces présentes dans le volume et des pourcentages isotopiques. Dans le cadre de cette thèse le masquage isotopique concerne principalement le fer. Ce phénomène est systématiquement corrigé dans nos données.

L'utilisation d'un détecteur aDLD (décrit dans la partie 1-3-a de ce chapitre) permet, grâce à sa méthode extrêmement performante de déconvolution des signaux, d'attribuer des coordonnées à tous les ions arrivés lors d'un même impact. Ce détecteur permet donc d'atténuer fortement l'effet du masquage isotopique. Dans le tableau 2.1, nous avons comparé les rapports isotopiques du fer d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000 h à 323°C (analysé à l'aide d'une sonde atomique équipée d'un détecteur aDLD) à l'abondance naturelle des isotopes de fer. L'étude de ces rapports montre que les rapports expérimentaux sont bien ceux naturellement attendus.

Tableau 2.1 : Comparaison des pourcentages isotopiques du fer obtenus expérimentalement et leurs abondances naturelles.

Isotope	Abondance naturelle	Rapport isotopique expérimental
54Fe^{2+}	5,8 %	5,7 %
56Fe^{2+}	91,8 %	91,9 %
57Fe^{2+}	2,1 %	2,1 %
58Fe^{2+}	0,3 %	0,3 %

Le recouvrement isotopique :

Le recouvrement isotopique survient lorsque deux éléments ont des isotopes dont les rapports masse sur charge sont identiques. Il est alors impossible de les distinguer sur le spectre de masse.

C'est le cas pour les ions 54Cr^{2+} et 54Fe^{2+} qui sont observés à l'abscisse 27 u.m.a. du spectre de masse. L'abondance naturelle de l'isotope de chrome est de 2,36 % (respectivement 5,8 % pour l'isotope de fer) ce qui représente une concentration moyenne dans l'alliage d'environ 0,5 % at. (respectivement $\approx 3,8$ % at.) sur la composition globale des aciers étudiés. Cela signifie qu'approximativement 88 % des atomes appartenant à ce pic sont des atomes de fer 54. Cet effet est systématiquement corrigé dans le calcul des compositions de ce travail.

De même les corrections sont systématiquement réalisées pour les isotopes 58Fe^{2+} - 58Ni^{+2} et 96Mo^{3+} - 64Ni^{2+} .

Un dernier cas se présente entre l'isotope $^{14}\text{N}^+$ - $^{28}\text{Si}^{2+}$ et $^{15}\text{N}^+$ - $^{30}\text{Si}^{2+}$. La quantité d'azote nominale dans l'alliage étant très faible (0,2 % at.), il n'est pas possible de déterminer sa concentration. L'incidence sur la mesure de composition du Si est extrêmement faible si l'on attribue tous les atomes des pics au silicium.

L'évaporation préférentielle :

Elle se produit lorsqu'un des éléments à un champ d'évaporation plus faible que celui des autres espèces chimiques. Considérons un alliage binaire AB pour lequel les constituants A et B ont des champs d'évaporation notablement différents : $E_B > E_A$. La figure 2.12 montre l'évolution de ces champs avec la température et l'influence de la valeur du champ continu à la surface de l'échantillon.

Dans le cas de la figure 2.12-a, les champs d'évaporation E_A et E_B sont atteints par addition des champs continus et impulsionnels, $E_0 + E_p$. Les deux espèces sont évaporées systématiquement sur les impulsions et sont donc détectées. Il n'y a pas d'évaporation préférentielle.

Dans le cas de la figure 2.12-b, le champ d'évaporation E_A est plus faible que le champ continu E_0 : une partie des atomes A peut s'évaporer à ce champ continu. La non-détection de ces atomes et donc la perte, si elle n'est pas corrigée, biaise systématiquement les mesures de concentrations.

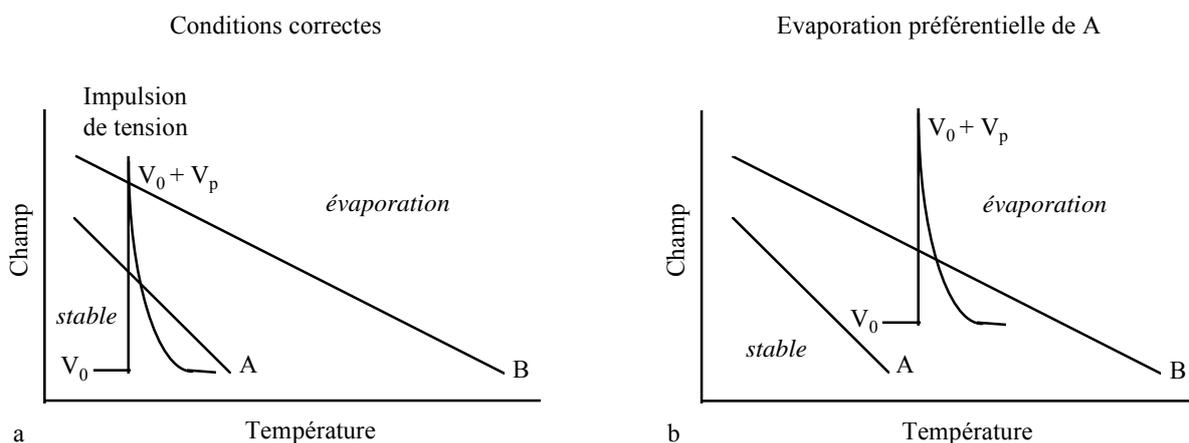


Figure 2.12 : Influence du champ électrique à l'extrémité de l'échantillon sur les conditions d'évaporation des espèces chimiques A et B. (a) les atomes A et B sont évaporés sur l'impulsion (condition d'analyse correcte). (b) le potentiel continu appliqué est trop élevé, l'espèce A est ionisée au champ continu (évaporation préférentielle de A).

Le phénomène d'évaporation préférentielle peut être limité en refroidissant davantage l'échantillon (passage de (b) à (a) sur la figure 2.12) : l'écart entre les champs d'évaporation des divers éléments est alors réduit. En pratique, diminuer la température implique une

élévation des champs d'évaporation des espèces chimiques (pour un flux d'évaporation constant) de sorte qu'il est nécessaire d'augmenter la valeur du champ appliqué à la pointe. Le matériau est alors soumis à de plus fortes contraintes (pression électrostatique cyclique), ce qui augmente le risque de rupture par fracture de l'échantillon.

Le phénomène d'évaporation préférentielle peut également être maîtrisé en augmentant la fraction d'impulsion (V_p/V_0). Ceci peut être réalisé en baissant la tension continue V_0 . Toutefois, une limite existe car un champ continu trop faible favorise la contamination de l'échantillon par les impuretés résiduelles de l'enceinte.

Dans le cas de l'analyse des aciers austéno-ferritiques et des alliages binaires Fe-Cr, les conditions de température ($T_{\text{analyse}} = 40\text{K}$) et de fraction d'impulsion ($V_p = 0,2 V_0$) ont été définies afin de limiter les artefacts possibles.

Le grandissement local :

Lorsqu'une phase précipitée, dont le champ d'évaporation diffère de celui de la phase environnante, est présente au sein du matériau, des effets d'aberrations de trajectoires peuvent apparaître. En effet la différence de champ d'évaporation entre deux phases provoque localement des variations de rayon de courbure. Ceci peut modifier la trajectoire des ions durant les premiers instants de leur vol depuis l'échantillon jusqu'au détecteur [MIL 96].

Ces aberrations de trajectoire, inhérentes à la physique de l'évaporation par effet de champ, sont à l'origine du grandissement local, appelé également « l'effet de loupe ». Ce grandissement local est bien connu et est observé dans plusieurs types d'alliages tels les alliages Fe-Cu [BLA 01]. Comme le montre schématiquement la figure 2.13, la densité d'ions reçus sur le détecteur est plus importante face à des zones de grand rayon de courbure, et inversement pour des zones de faible rayon de courbure.

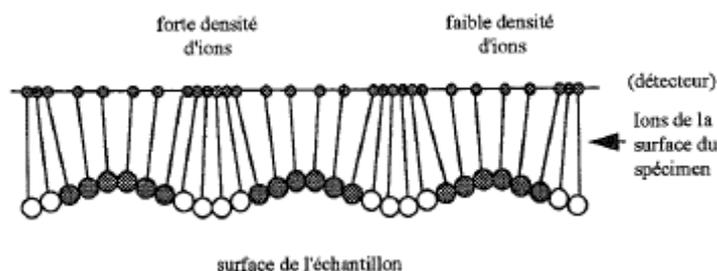


Figure 2.13 : Modification des trajectoires ioniques due aux variations locales du rayon de courbure à la surface de l'échantillon.

Ce grandissement local peut donc modifier la morphologie et donc des dimensions caractéristiques des phases précipitées. Des phénomènes de recouvrement de trajectoires peuvent également apparaître et éventuellement biaiser les mesures des compositions chimiques des phases. Un modèle a été développé par F. Vurpillot afin d'étudier les conséquences de l'effet de loupe sur les analyses en sonde atomique tomographique [VUR 00].

Dans le cas des matériaux de cette étude, ce phénomène est observé pour les alliages modèles Fe-Cr [NOV 09]. En effet, les précipités de phase α' ayant une concentration en chrome supérieure à 70% at. (voir chapitre 3) sont sujets au phénomène. La figure 2.14 montre la reconstruction d'un précipité initialement sphérique. Le précipité est comprimé selon les axes (X, Y) (plan du détecteur). Cette morphologie est typique du phénomène de grandissement local présent dans les alliages Fe-Cr.

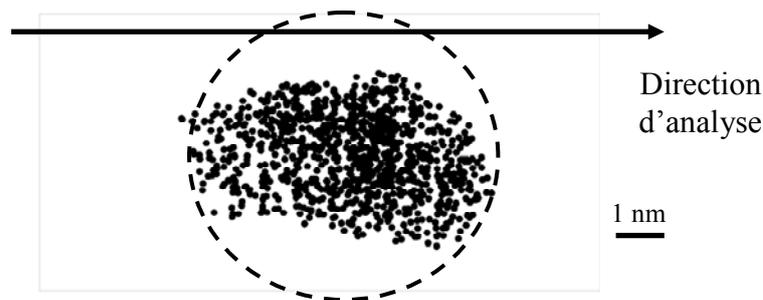


Figure 2.14 : Précipité sphérique observé après l'analyse par sonde atomique d'un alliage Fe-Cr vieilli à 500°C pendant 150h. En pointillé forme du précipité dans l'échantillon.

Dans le chapitre 3, nous reviendrons sur le problème de l'effet de loupe observé dans le cadre des alliages modèles Fe-Cr et nous détaillerons les solutions envisagées pour s'affranchir de cet effet pour la mesure de la taille et de la composition des précipités.

Il est à noter qu'un travail spécifique, non développé ici, réalisé dans le cadre d'un stage de Master 2 [ROU 09], a été effectué sur l'impact de cet effet de grandissement local dans le cas des alliages Fe-Cr.

Il est également important de noter que cet effet n'est pas observé lors de l'analyse des aciers austéno-ferritiques. La phase α' de ces aciers présente une concentration en chrome toujours inférieure à 70% at.

1-4- Caractérisation de la décomposition spinodale : présentation d'un nouvel outil de traitement de données

L'objectif de cette partie est de présenter les méthodes de calcul des différentes grandeurs nécessaires à une description quantitative de la décomposition spinodale de la ferrite ($\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$). Ces méthodes, développées lors de précédents travaux [DAN 00] (que nous noterons ci-dessous outils « classiques »), seront utilisées dans l'exploitation des données du chapitre 4 concernant l'analyse des microstructures des aciers austéno-ferritiques. Par ailleurs, au cours de ce travail un nouvel outil a été développé et est également présenté dans ce chapitre. Celui-ci permet d'obtenir les grandeurs caractéristiques de la décomposition spinodale en conservant le caractère 3D des jeux de données et en minimisant l'intervention de « l'opérateur » dans le choix de seuils ou critères de sélection.

a) Outils « classiques »

Paramètre V :

Après une analyse en sonde atomique, le volume 3D reconstruit peut être caractérisé à l'aide d'une distribution de fréquence de la concentration du chrome [AUG 88]. La construction de cet histogramme, caractéristique de cette distribution de fréquence, est basée sur le calcul de la concentration en chrome à différents endroits du volume reconstruit. Cette composition est calculée en considérant un nombre d'atomes égal à 100.

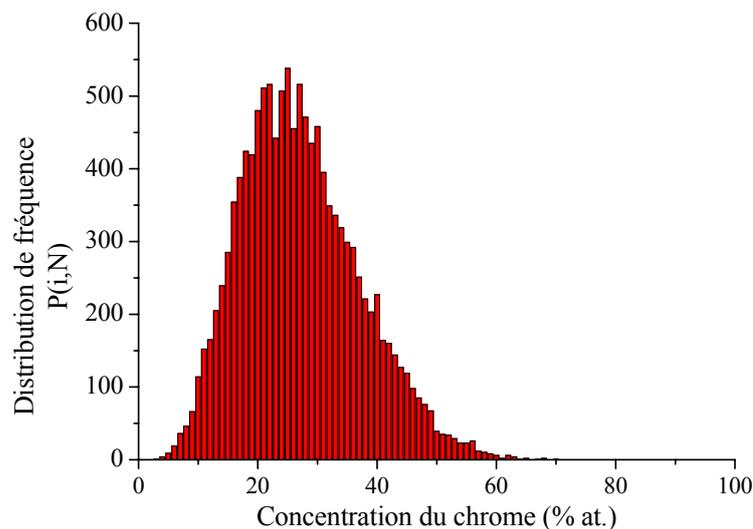


Figure 2.15 : Exemple de distribution de fréquences de concentration de chrome dans la ferrite d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000 h à 323°C.

Le nombre n_i de zones testés dans le volume et présentant une composition en élément i donnée par $C_i = \frac{i}{N}$ où i est compris entre 0 et N est représentatif d'une classe de composition

$P(i,N)$ de la population. L'ensemble de ces classes sont regroupées sur un seul et même graphique telle la figure 2.15. La population de chaque classe de composition $P(i,N)$ est alors représentée sous la forme d'un bâton de l'histogramme de fréquences de composition (figure 2.15).

Dans un matériau où la démixtion n'a pas débuté, la répartition des atomes de chrome au sein de la phase ferritique est aléatoire et la distribution de fréquence de concentration est comparable à une distribution de fréquence calculée à l'aide de la loi binomiale centrée sur la concentration moyenne de l'alliage en chrome C_0 :

$$B(i, N) = \frac{N!}{i!(N-i)!} C_0^i (1-C_0)^{N-i} \quad (2.6)$$

Au cours de la décomposition du système, les atomes de chrome diffusent au sein du matériau, modifient la microstructure et modifient donc la forme de leur distribution de fréquence. Une grandeur caractéristique de l'état de décomposition du système peut être donnée en comparant la distribution de fréquence du chrome et la loi binomiale représentant l'état initial de l'alliage. L'écart entre ces deux distributions, appelé paramètre V [BLA 88, AUG 88], représente la surface totale engendrée par l'histogramme différentiel (figure 2.16) :

$$V = \sum_{i=0}^N |B(i, N) - P(i, N)| \quad (2.7)$$

Le paramètre V est une mesure statistique de l'écart existant entre la distribution de fréquence expérimentale et la distribution aléatoire centrée sur la composition nominale de l'alliage en chrome.

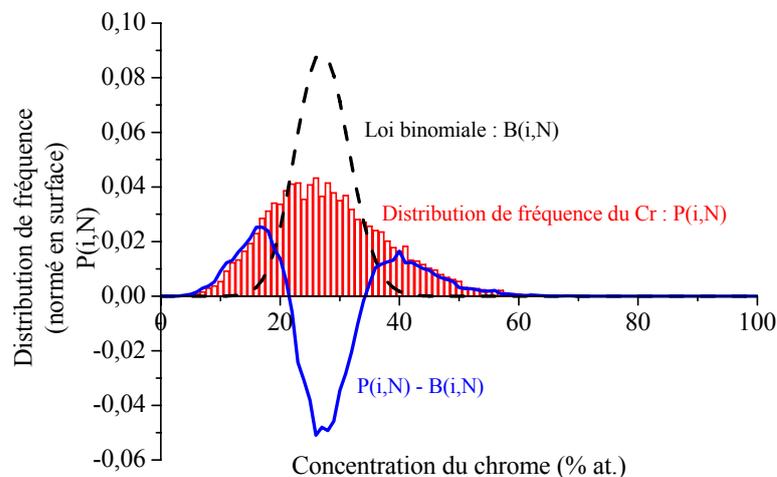


Figure 2.16 : Distribution de fréquence du chrome comparée à une loi de Bernoulli d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000 h à 323°C.

Afin de s'affranchir du nombre total d'événements (nombre de sites testés), les deux distributions sont normées. La valeur de V est, par conséquent, comprise entre 0 (distribution superposée) et 2 (distribution complètement séparée). Ainsi plus le paramètre V est « grand » plus la démixtion du Cr est importante et inversement.

Dans l'exemple donné sur la figure 2.16, la valeur du paramètre V est de 0,78. Ce paramètre permet de suivre l'avancement de la décomposition d'une structure lors de l'analyse d'échantillons vieillis pour différents temps. Le paramètre V est particulièrement sensible dans les premiers stades de décomposition.

Amplitude des fluctuations :

La décomposition spinodale est caractérisée par une microstructure interconnectée α (riche en fer) et α' (riche en chrome). Un profil de concentration obtenu dans une telle structure présente donc une alternance de maxima et de minima si l'on se concentre sur la distribution du chrome. Ceci est clairement illustré par la figure 2.17.

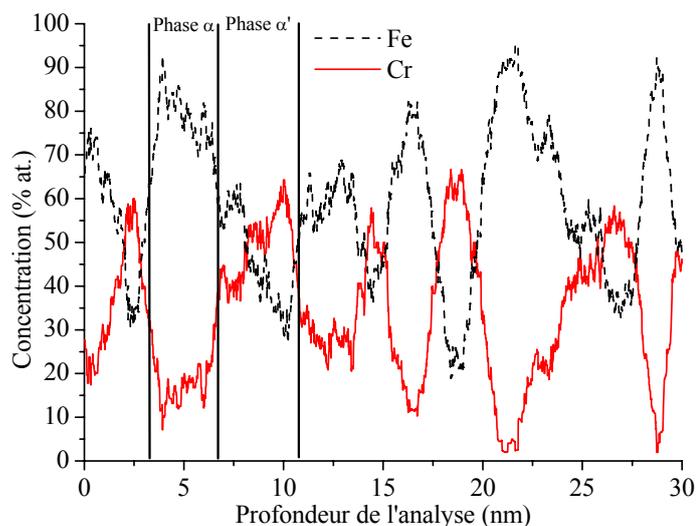


Figure 2.17 : Profils de concentration du fer et du chrome obtenus par analyse en sonde atomique d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000 h à 323°C.
L'incertitude de chaque mesure (2σ) est de 6,5 % at. pour le Cr et 7,3 % at. pour le Fe.

Ces profils de concentration (tous les profils sont réalisés de la même manière dans l'ensemble du manuscrit) sont obtenus par la mesure de la composition au sein d'une boîte cubique de $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$ déplacée avec un pas de 0,01 nm. La composition est calculée par simple dénombrement des atomes situés à l'intérieur de la boîte. La concentration de chaque

élément est calculée avec une résolution de $1/N$ (N étant le nombre d'atomes par boîte de mesure, $N \approx 120$ atomes). L'incertitude liée à la mesure de concentration (2σ) est donnée par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{X(1-X)}{N}} \quad (2.8)$$

où X est la concentration mesurée.

Une autre caractéristique de la décomposition spinodale est l'évolution temporelle de la concentration des phases. Afin de quantifier l'avancement de la décomposition du système, les amplitudes de fluctuation de concentration du chrome, $\Delta C_{Cr \text{ max}}$ et $\Delta C_{Cr \text{ moyen}}$, sont alors mesurées :

- $\Delta C_{Cr \text{ max}}$ correspond à l'écart maximal de concentration observé dans l'ensemble du volume. Il est obtenu simplement à l'aide de la distribution de fréquence (figure 2.16).

- $\Delta C_{Cr \text{ moyen}}$ correspond à l'écart entre les concentrations moyennes en chrome mesurées dans les phases α et α' . La composition moyenne des phases α et α' est obtenue grâce au traitement des données exposé dans la suite de ce document (partie 1-4-c). Les paramètres du filtre et le détail des calculs sont présentés dans le chapitre 4.

Distance de corrélation :

Comme il a été rappelé dans le chapitre 1, la décomposition spinodale peut être également caractérisée par une longueur d'onde. La mesure de la longueur d'onde moyenne du système nous permet donc d'appréhender l'état d'avancement de la séparation de phase. Encore une fois, plus cette longueur d'onde moyenne augmente plus la décomposition est avancée. Dans le cas des matériaux étudiés lors de cette thèse, les longueurs d'ondes sont évaluées à partir de l'évolution de l'élément chrome. Ces longueurs d'ondes (ou distances caractéristiques) sont calculées par la méthode statistique (auto-corrélation $R(k)$) développée par Piller et Wendt [PIL 82]. Son expression est donnée par :

$$R(k) = \frac{n}{n-k} \times \frac{\sum_{i=1}^{n-k} (C_i - C_0)(C_{i+k} - C_0)}{\sum_{i=1}^n (C_0 - C_i)^2} \quad (2.9)$$

où $R(k)$ est la corrélation existant entre le profil en position initiale et le profil en $k^{\text{ième}}$ position (déplacé de $k \times 0,01$ nm), C_i est la concentration en chrome du bloc

d'échantillonnage i , C_{i+k} est la concentration en chrome du bloc d'échantillonnage $(i + k)$, n est le nombre total d'atomes et C_0 est la concentration moyenne de chrome dans l'échantillon.

Lorsque les phases α et α' sont espacées de manière périodique au sein de la matière, les maxima de la fonction d'auto-corrélation permettent de déterminer les distances caractéristiques. Un exemple de profil d'auto-corrélation est tracé figure 2.18. Les écarts entre les maxima locaux (k_i) permettent de calculer les longueurs d'ondes présentes dans le système ($\lambda_i = k_i - k_{i-1}$) [HET 87].

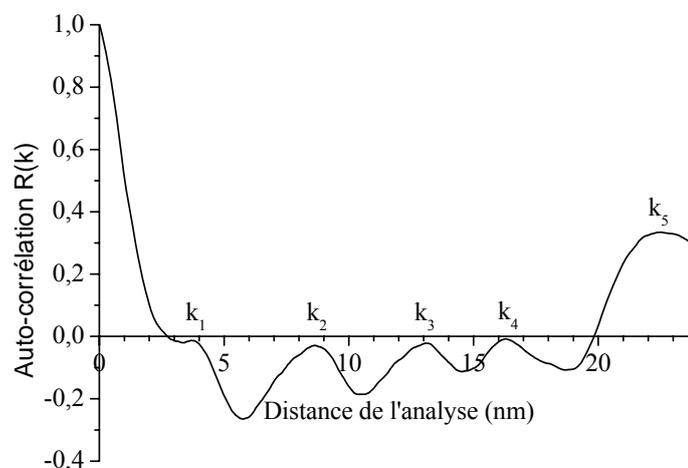


Figure 2.18 : Profil d'auto-corrélation du chrome d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000 h à 323°C.

Afin d'obtenir une longueur d'onde moyenne représentant l'état d'avancement de la décomposition, au minimum 5 profils d'auto-corrélation sont réalisés par volume analysé. La moyenne des longueurs d'ondes obtenues donne la longueur d'onde moyenne caractéristique de la microstructure du matériau étudié. A titre d'exemple, la longueur d'onde moyenne de la figure 2.18, est $\lambda_{Cr\text{ moyen}} = 4,3$ nm.

Dans le chapitre 4, l'utilisation systématique de ces outils permet de caractériser l'état d'avancement de la décomposition spinodale et aussi de comparer ces résultats à de précédents résultats traités de la même manière.

Dans le cadre de ce travail nous avons également développé un « nouvel outil » permettant de donner les caractéristiques d'une décomposition spinodale en évitant d'introduire des choix de seuils en concentration, de nombre d'atomes par bloc de mesures, de positionnement de profils dans les volumes, ..., autant de paramètres pouvant varier d'un opérateur à un autre.

b) Nouvel outil – «Distribution de fréquence en distance»

L'outil d'auto-corrélation, bien que satisfaisant, n'utilise pas le caractère tridimensionnel des analyses de sonde atomique. De plus les résultats obtenus dépendent de la taille du volume utilisé pour produire les profils.

Nous avons donc développé un outil qui prend en compte le caractère 3D des analyses en sonde atomique tomographique et qui utilise simplement les données brutes du système. Ceci permet de s'affranchir de tout paramétrage.

Cet outil est basé sur la distribution de fréquence en distance (DFD) mesurée entre les atomes du volume. Cette distribution peut être obtenue à partir des données brutes 3D. Dans notre cas, cette distribution est obtenue en ne considérant que les atomes de chrome et en mesurant la distance qui sépare deux à deux tous les atomes de chrome du volume analysé.

La figure 2.19-a présente la DFD obtenue dans un volume de ferrite analysé d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000 h à 323°C.

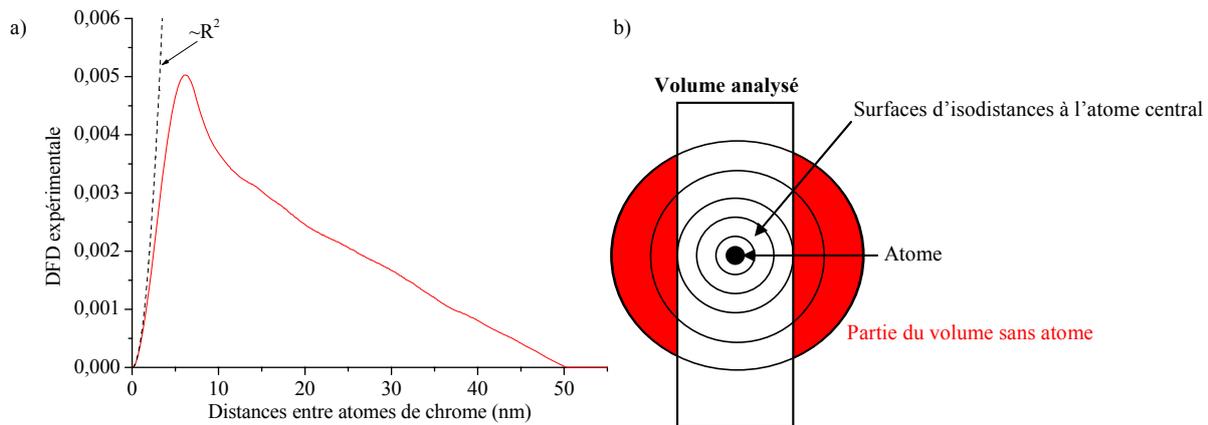


Figure 2.19 : a- DFD des atomes de chrome dans un volume de $8 \times 8 \times 50 \text{ nm}^3$ d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000 h à 323°C, R^2 représente l'allure de la courbe si le volume était de dimensions infinies.
b- Schéma illustrant le caractère fini des volumes analysés en sonde atomique.

En raison des faibles dimensions du volume analysé, la distribution de fréquence en distance s'écarte très vite de la DFD que l'on pourrait obtenir dans un volume infini (figure 2.19).

Il en résulte que la DFD a une allure qui dépend des dimensions et de la forme du volume d'analyse : alors que, pour un volume infini, le nombre de distance $d_{\text{Cr-Cr}}$ devrait tendre vers l'infini lorsque $d_{\text{Cr-Cr}}$ tend vers l'infini, la DFD présentée sur le figure 2.19 montre

un maximum pour d_{Cr-Cr} égal à environ la largeur de la surface d'analyse (8 nm) puis diminue pour atteindre une valeur nulle à une distance qui correspond à la diagonale du volume analysé (≈ 51 nm).

Afin d'extraire des données pertinentes de cette courbe, il est nécessaire de la comparer à une courbe correspondant à une distribution aléatoire des atomes considérés dans le volume (figure 2.20). La DFD construite à partir d'une distribution aléatoire du même nombre d'atomes de Cr que celui observé sur la figure 2.20-a est donnée sur la figure 2.21.

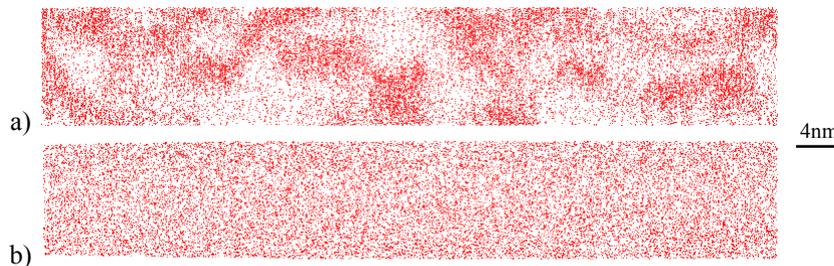


Figure 2.20 : a- Distribution des atomes de Cr dans un acier austéno-ferritique vieilli 100 000 h à 323°C.
b- Distribution aléatoire du même nombre d'atomes de Cr afin de réaliser la DFD aléatoire.

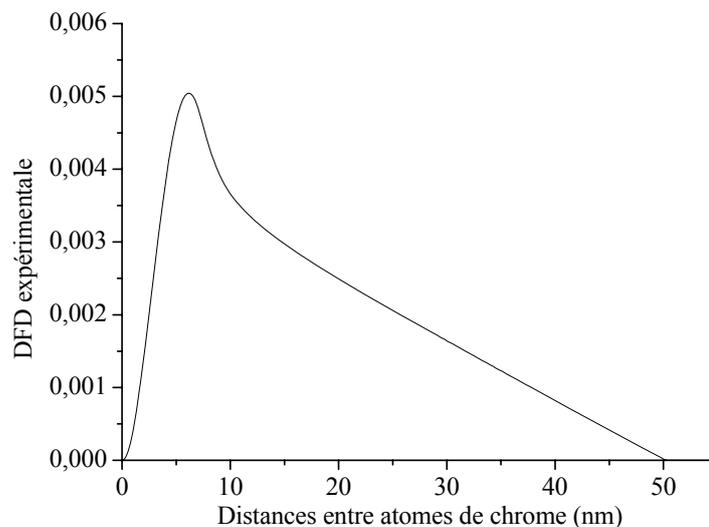


Figure 2.21 : DFD des atomes de chrome répartie de manière aléatoire dans un volume de $8 \times 8 \times 50$ nm³ d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000 h à 323°C.

Le nombre de distances Cr-Cr est bien sûr identique à celui calculé dans le volume expérimental (même nombre d'atomes), seule la distribution de ces distances dans l'espace des longueurs est différente. Cette différence n'est pas liée aux dimensions et à la forme du volume analysé, puisqu'elles sont identiques, mais uniquement à la différence de répartition spatiale des atomes de chrome. Ainsi, si la DFD aléatoire est soustraite à la DFD expérimentale, la fonction obtenue, que nous noterons par la suite DDC (Distribution de Distances Caractéristiques entre atomes X, où X sera le Cr dans notre cas), doit mettre en

évidence la présence de longueurs caractéristiques liées à la décomposition du système. La DDC obtenue à partir des DFD présentées dans les figures 2.19 et 2.21 est donnée dans le figure 2.22.

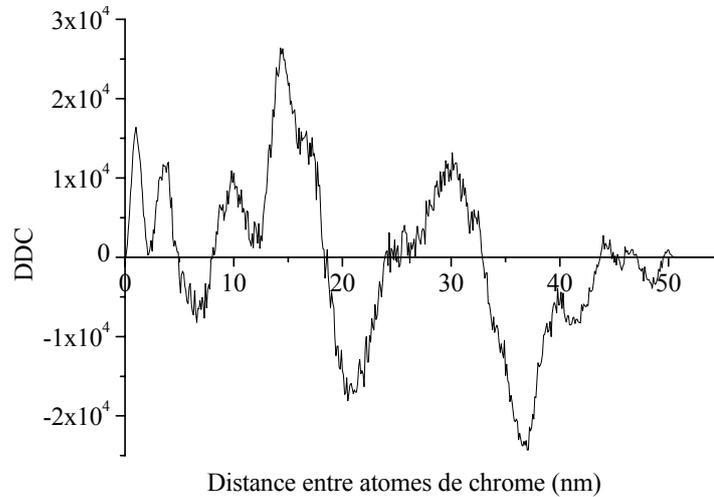


Figure 2.22 : DDC obtenue par différence des DFD expérimentale et aléatoire.

Sur cet exemple particulier de la ferrite d'un acier vieilli 100 000 h à 323°C, les deux premiers pics de la DDC sont observés à 0,8 nm et à 4 nm. Cette dernière valeur est similaire à la valeur de la longueur d'onde moyenne déterminée par auto-corrélation sur le même volume d'analyse : $\lambda_{\text{moy}} = 4,3$ nm. Cette méthode permet donc de mesurer simplement et quantitativement la longueur d'onde moyenne représentative de la décomposition. A cela il faut ajouter la mise en évidence d'une seconde longueur caractéristique. Nous montrerons ci-après que cette distance correspond au rayon moyen de la phase interconnectée α' .

L'origine des plus grandes longueurs caractéristiques observées n'a pas été traitée dans le cadre de ce travail. Cela fera l'objet d'une étude ultérieure.

Afin de valider les conclusions apportées par ce modèle, d'évaluer ses performances quantitatives, des tests ont été réalisés à partir de microstructures modèles simulées différentes telles : sphère unique, ensemble de sphères, tube unique et ensemble de tubes.

Cas d'une sphère unique :

Dans un premier temps, la DDC a été appliquée à une sphère isolée dans un volume (figure 2.23). Nous avons fait varier la taille de la sphère et les compositions de la matrice et de la sphère. Dans le cas d'une sphère de rayon de 1,5 nm et de composition 80% Cr, isolée dans une matrice de concentration en chrome de 15% at., la DDC présente la forme donnée figure 2.24.

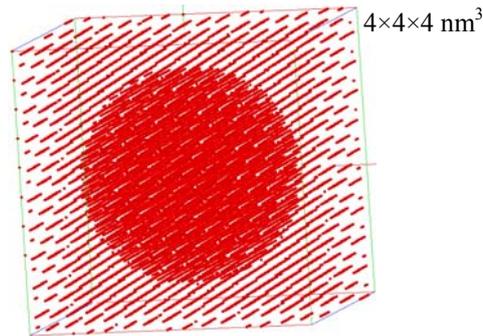


Figure 2.23 : Sphère de 1,5 nm de rayon avec une concentration de 80% atomique de Cr dans une matrice de concentration de 15% atomique de Cr.

Cette distribution présente un maximum à 1,6 nm. La DDC donne donc une information directe sur le rayon des particules.

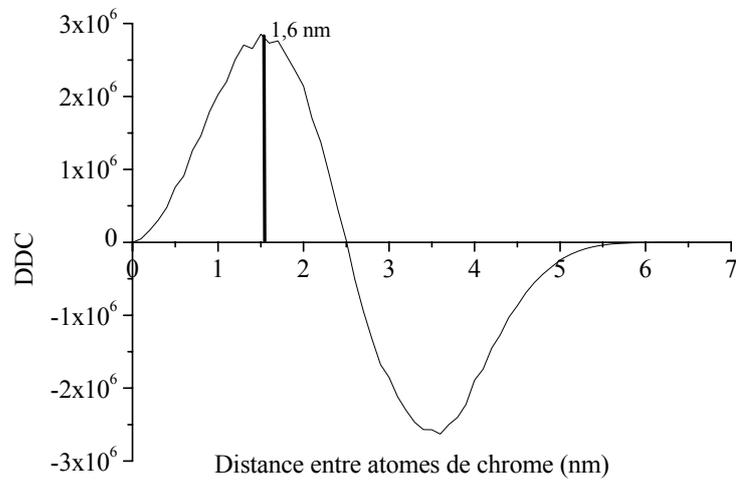


Figure 2.24 : Fonction DDC(Cr) calculée à partir de la sphère représentée en figure 2.23.

Dans l'ensemble des cas testés (variation de rayon et des compositions) avec une sphère unique dans un volume fini, le rayon de la sphère a été obtenu. Il a toutefois été constaté qu'un écart minimal entre la concentration de la matrice et celle de la sphère, estimé à 20% at., est nécessaire pour une détermination sans ambiguïté.

Cas d'un ensemble de sphères :

Nous avons ensuite appliqué cet outil à un ensemble de sphères (figure 2.25) présentant une distribution de taille autour d'un rayon moyen connu. Cette microstructure est celle d'un alliage Fe-20 % at. Cr vieilli 150h à 500°C. Cette microstructure, extraite de l'analyse par sonde atomique d'un échantillon étudié dans le chapitre 3, présente un rayon moyen des précipités de 1,4 nm (figure 2.25).

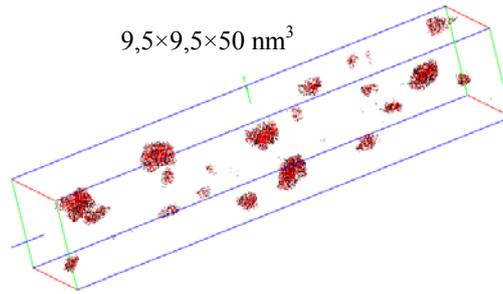


Figure 2.25 : Image 3D de l'alliage modèle Fe-Cr vieilli 150h à 500°C. Seules les régions riches en chrome (au moins 40% Cr) sont représentées.

La figure 2.26 représente la DDC issue de ce volume. La valeur associée à la position du premier pic est très proche de la valeur du rayon moyen déterminé lors de l'étude de cet échantillon : $R_{\text{moy}} = 1,4 \text{ nm}$ et $R_{\text{DDC}} = 1,3 \text{ nm}$.

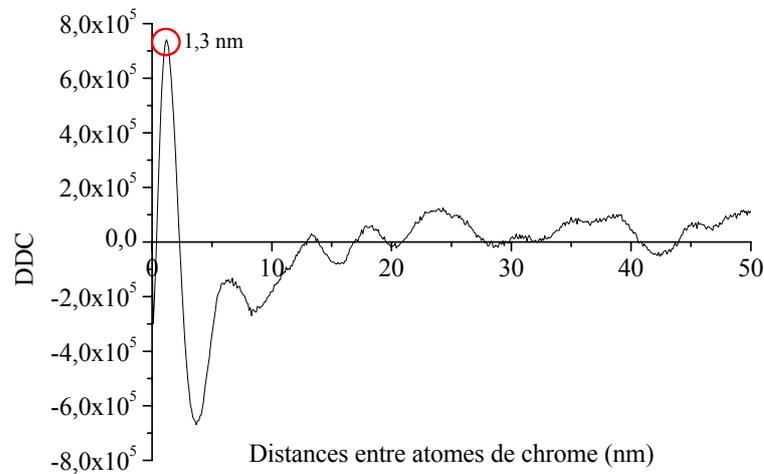


Figure 2.26 : Fonction DDC(Cr) calculée à partir de l'échantillon revenu 150h à 500°C.

Cas d'un tube de chrome :

Dans le cas de cette structure très anisotrope, figure 2.27. L'allure de la DDC est donnée figure 2.28. Le rayon du tube représenté sur la figure 2.27 est égal à 1,8 nm. Cette valeur est identique à la valeur correspondant à la position du premier pic de la DDC. La DDC permet donc pour cette morphologie particulière, de donner le rayon.

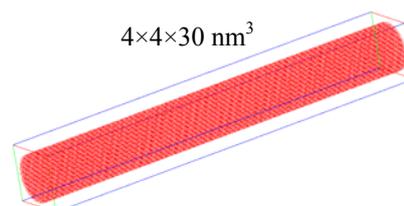


Figure 2.27 : Tube de chrome de 1,8 nm de rayon.

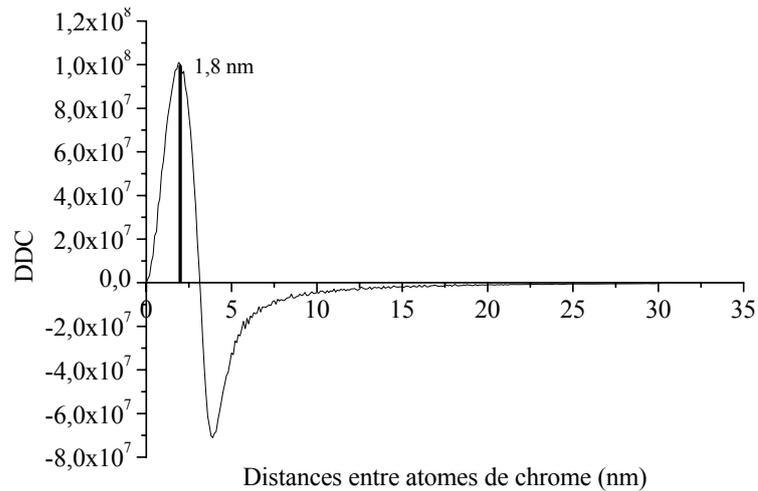


Figure 2.28 : Fonction DDC(Cr) calculée à partir du tube représentée en figure 2.27.

L'ensemble des essais réalisés a donné des résultats quantitatifs. Aucune influence de la longueur du tube, ou de la section de la boîte n'a été relevée.

Cas d'un ensemble de tubes :

La simulation d'un ensemble de tubes a été réalisée afin de tester une microstructure ayant deux distances caractéristiques. Ces distances sont R le rayon des tubes et λ la distance moyenne entre chaque tube. La figure 2.29 représente cette microstructure modèle où $R_{\text{tube}} = 0,6 \text{ nm}$ et $\lambda = 2 \text{ nm}$.

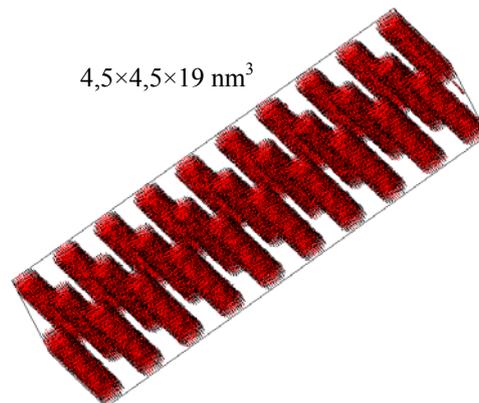


Figure 2.29 : Microstructure modèle présentant un ensemble de tubes de rayon $R = 0,6 \text{ nm}$ et distants de 2 nm . Seules les régions riches en chrome (au moins 40% Cr) sont représentées.

La DDC associée à cette distribution est reportée sur la figure 2.30. De nouveau ici le rayon des tubes ($0,5 \text{ nm}$) et la longueur d'onde ($2,1 \text{ nm}$) obtenues sont très proches des valeurs modélisées ($0,6$ et 2 nm respectivement).

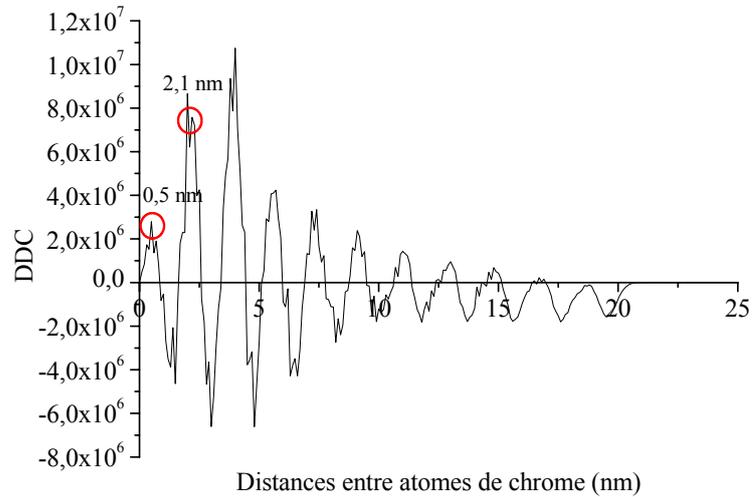


Figure 2.30 : Fonction DDC(Cr) calculée à partir de l'ensemble de tubes représentés en figure 2.29.

Nous avons réalisé plusieurs essais sur ce type de microstructure modèle. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2.2 :

Tableau 2.2 : Quelques résultats obtenus sur les ensembles de tubes

	Test 1		Test 2		Test 3	
	Paramètre du modèle	Valeur déterminée par DDC	Paramètre du modèle	Valeur déterminée par DDC	Paramètre du modèle	Valeur déterminée par DDC
R (nm)	0,6	0,5	0,7	0,8	0,9	1
λ (nm)	2	2,1	4,2	4,1	5	5

Ces tests nous permettent d'avancer que le premier pic de la distribution DDC est lié au rayon des tubes ou sphères et le second pic la distance entre tubes ou entre particules si cette dernière est petite en regard des dimensions du volume global.

Dans le cas, de la distribution de tubes, nous avons également réalisé plusieurs profils par la méthode d'auto-corrélation. Cette méthode, comme précisé précédemment (paragraphe 1-4-a), est basée sur le tracé d'un profil de composition au travers du volume analysé. La réalisation de ce profil dépend de nombreux paramètres tels : la taille du volume de sonde, le pas de déplacement de ce volume, la localisation du profil dans le volume et enfin la direction suivant laquelle ce profil est obtenu. L'influence de la direction, suivant laquelle le profil est obtenu, caractérisée par l'angle θ (figure 2.31), a été étudiée.

Ainsi, il est observé que les profils d'auto-corrélation donnent la valeur de 2 nm pour la longueur d'onde tant que l'angle θ n'est pas supérieur à 20° . Cette valeur passe au double ($\lambda_{\text{avec angle de } 30^\circ} = 3,9 \text{ nm}$) lorsque $20^\circ < \theta < 30^\circ$. Cette valeur mesurée par auto-corrélation est associée à une seconde longueur d'onde caractéristique de la structure

modélisée. Ces essais pointent les limites des profils d'auto-corrélation liés au caractère 1D de cet outil.

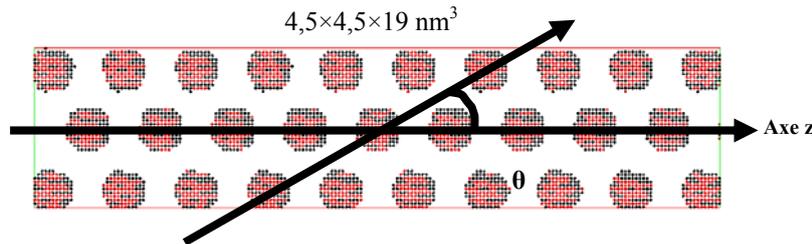


Figure 2.31 : Microstructure modèle présentant un ensemble de tube avec $R = 0,6 \text{ nm}$ et avec un espacement entre tube de 2 nm . Représentation de l'axe z et de l'angle θ .

L'outil de « distribution de distances caractéristiques » permet donc de déterminer les paramètres caractéristiques de l'avancement de la décomposition d'un système en 3 dimensions et cela indépendamment de tout paramétrage.

c) Représentation des données : filtrage

Afin d'avoir une présentation visuelle plus claire que le simple affichage des atomes dans les volumes 3D analysés, un traitement spécifique des données a souvent été utilisé lors de cette thèse. Ce traitement ou « filtre des données » consiste à ne présenter sur l'image que les points où la composition locale est supérieure ou inférieure à un seuil fixé. Cette composition est calculée localement dans un volume de $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$. Une illustration de l'effet de ce « filtre de données » est donnée sur les figures 2.32 et 2.33.

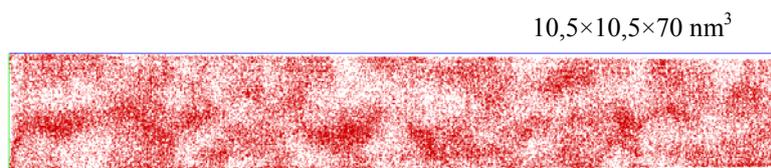


Figure 2.32 : Distribution des atomes de chrome dans la ferrite d'un acier austéno-ferritique vieillit 100 000 h à 323°C .

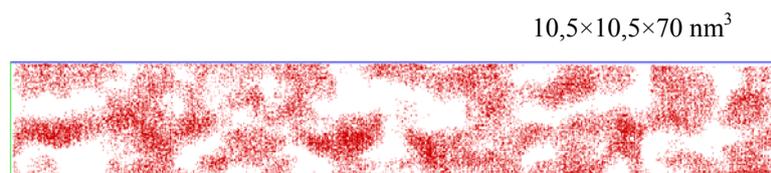


Figure 2.33 : Distribution des atomes de chrome dans la ferrite d'un acier austéno-ferritique vieillit 100 000 h à 323°C . Seules les régions présentant une concentration en chrome au moins égale à 30 \% at. sont représentées.

La figure 2.32 montre la distribution des atomes de Cr dans la ferrite d'un acier austéno-ferritique vieilli 100 000 h à 323°C. Afin de clairement visualiser la séparation de phases, seules les régions présentant une concentration en chrome au moins égale à 30 % at. sont représentées sur la figure 2.33. Ce filtre permet de clairement mettre en évidence les phases α et α' .

Le filtrage des données est un outil important pour l'identification (localisation, densités numériques, représentation, calculs de composition,...) d'une phase donnée. Toutefois, les paramètres de filtre peuvent être critiqués et biaiser les conclusions déduites. Ainsi la DDC a été réalisée sur des données filtrées et non filtrées pour évaluer l'influence du filtrage.

La figure 2.34 montre les DDC calculées à partir des deux volumes (figure 2.32 et 2.33). Les deux distributions ont été normalisées pour faciliter leur comparaison. La différence principale entre ces deux fonctions est l'amplitude des pics. La DDC calculée à partir du volume filtré présente des pics plus prononcés que ceux calculés à partir des données brutes. Par contre, point important, les positions des maxima et minima des pics sont identiques dans les deux cas. Nous observons donc les mêmes distances caractéristiques dans les deux cas.

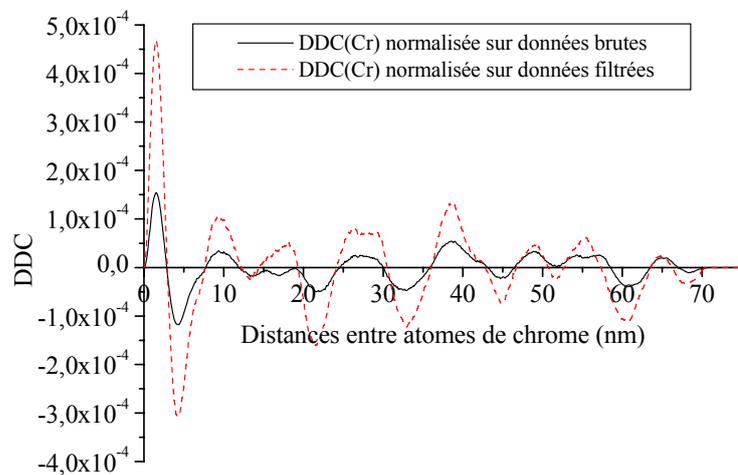


Figure 2.34 : Comparaison des résultats de DDC(Cr) calculées à partir des volumes des figures 2.32 et 2.33.

Cette comparaison permet d'avancer que l'utilisation d'un « filtre de donnée » n'altère pas la quantitativité des mesures, dans le cas où le seuil de concentration du filtre est correctement choisi. Cet outil (DDC) est donc un moyen fiable de détermination du seuil de composition pour ce type de filtre.

2- Technique de simulation : la simulation Monte Carlo

Les techniques dites de Monte Carlo (MC) font partie des techniques des plus utilisées pour modéliser les matériaux à l'échelle atomique¹. Deux principaux types d'algorithmes ont été créés. D'une part, l'algorithme classique mis au point par Metropolis [MET 53]. Cet algorithme permet d'échantillonner l'espace des configurations, et d'obtenir un certain nombre de propriétés d'équilibre du système sans avoir accès à la cinétique d'évolution de ces propriétés, car le temps n'est pas pris en compte dans le modèle. D'autre part, l'algorithme à temps de résidence qui permet d'introduire le temps lorsque le ou les mécanismes microscopiques conduisant à changer de configuration sont connus. Ce dernier est ainsi largement utilisé pour traiter des problèmes de diffusion, de transport dans les solides et est donc tout à fait adapté à la modélisation de la décomposition de systèmes assistés par la diffusion lacunaire.

Dans le cadre de ce travail, l'intérêt majeur de simuler à l'aide de la méthode de Monte Carlo cinétique, est de permettre une comparaison directe, et à l'échelle atomique, les résultats simulés aux résultats expérimentaux et ainsi valider les paramètres utilisés en simulation. En effet, les volumes analysés par sonde atomique tomographique sont de dimensions similaires à celles des boîtes de simulations Monte Carlo. De plus, le traitement des données des volumes simulés et des volumes analysés expérimentalement peut être réalisé avec les mêmes outils, ce qui augmente la pertinence de ces comparaisons.

2-1- Equation Pilote

Comme indiqué plus haut, la méthode Monte Carlo permet de modéliser le mécanisme physique fondamental qui régit les cinétiques de transformations de phases d'une majorité des alliages binaires, la diffusion lacunaire. La diffusion atomique résulte donc des échanges thermiquement activés de la lacune avec les atomes en position de premiers voisins. Ces sauts sont caractérisés par leur fréquence de saut notée W_{x-v} . Chaque échange de la lacune avec un atome du réseau permet au système de changer de configuration au cours du temps.

¹Le nom Monte Carlo vient du fait que cette méthode, issue de la physique statistique, utilise des nombres aléatoires similaires à ceux qui interviennent dans le jeu de la roulette. Les techniques de Monte Carlo ont vu le jour avec le développement de la bombe à hydrogène, après la seconde guerre mondiale, avec Von Neumann et Ulam [VON 45]. A cette époque, il n'était possible de simuler que quelques centaines d'atomes [WOO 57]. Aujourd'hui des simulations, de plusieurs millions d'atomes et plusieurs milliards de pas sont assez communes.

Considérons un système macroscopique isolé à un instant t . La probabilité d'observer l'état S à un instant t vaut $P(S,t)$. L'évolution des probabilités de l'ensemble des configurations S est décrite par l'équation pilote (Equation 2.8) :

$$\frac{dP(S,t)}{dt} = -\sum_S W(S \rightarrow S')P(S,t) + \sum_S W(S' \rightarrow S)P(S',t) \quad (2.10)$$

où $W(S \rightarrow S')$ (respectivement $W(S' \rightarrow S)$) représentent les probabilités de transition par unité de temps de l'état S à l'état S' (respectivement de l'état S' à S). Ces probabilités $W(S \rightarrow S')$ sont décrites dans le paragraphe suivant.

A l'équilibre thermodynamique, il y a autant de transitions de S à S' que de S' à S . $\frac{dP(S,t)}{dt}$ vaut alors zéro. La distribution des probabilités de l'état d'équilibre est donc une solution stationnaire de l'équation pilote :

$$W(S \rightarrow S')P(S) = W(S' \rightarrow S)P(S') \quad (2.11)$$

Cette relation, appelée condition du bilan détaillé, et le « théorème H » de Boltzmann assurent que l'équation pilote converge vers un état d'équilibre quelle que soit la distribution initiale [DIU 89]. Rappelons que le « théorème H » de Boltzmann montre que l'évolution spontanée d'un système macroscopique placé dans un état hors d'équilibre se produit dans un sens unique vers l'équilibre. Le calcul de la fréquence de saut ($W(S \rightarrow S')$) doit respecter le bilan détaillé.

2-2- Modèle cinétique de diffusion : FISE

La fréquence de saut dépend de l'énergie d'activation de la diffusion et de l'environnement de l'atome considéré. Plusieurs modèles permettent de calculer cette fréquence de saut. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le modèle appelé « FISE » (Final Initial System Energy). La fréquence de saut dans ce modèle est définie par la relation ci-dessous :

$$W_{x-v} = \nu \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \nu \exp\left(-\frac{E_{mig(Fe)}^x + \frac{E_f - E_i}{2}}{kT}\right) \quad (2.12)$$

où ΔE est l'énergie d'activation de la fréquence de saut. Le réseau étant supposé rigide, le terme pré-exponentiel ne peut pas être directement estimé. Il est remplacé par une

constante, la « fréquence d'attaque » ν , qui est supposée être indépendante de la configuration de l'alliage. Dans notre cas, elle sera fixée à $6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. $E_{mig(Fe)}^X$ dépend simplement du type d'atome migrant : i) c'est l'énergie de migration de la lacune dans le fer pur, quand la lacune migre vers un atome de Fe, ii) c'est l'énergie de migration du soluté X dans une matrice de fer quand la lacune migre vers un soluté X. E_i et E_f sont les énergies du système avant et après le saut de la lacune (figure 2.35).

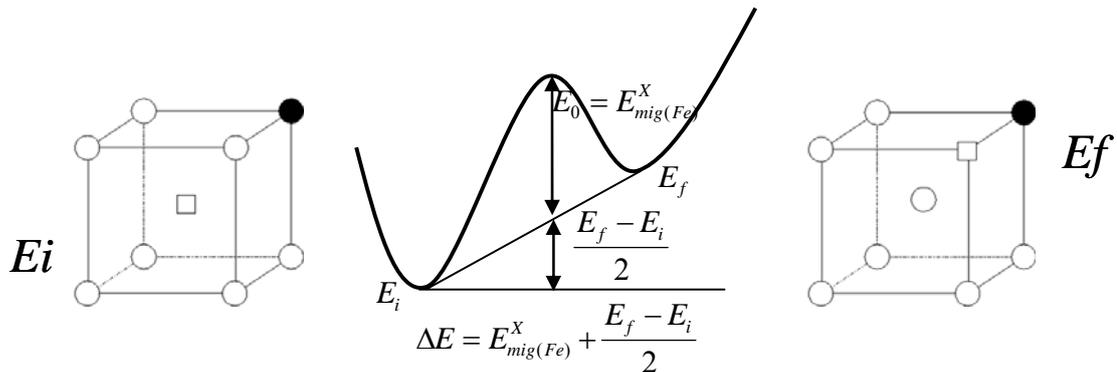


Figure 2.35 : Schéma de principe pour déterminer l'énergie d'activation avec la méthode FISE. E_i et E_f sont respectivement les énergies du système avant et après le saut de la lacune et $E_{mig(Fe)}^X$ est l'énergie de migration de l'atome X dans une matrice de fer. Les cercles sont des atomes et le carré représente une lacune.

2-3- Modèle de cohésion

Afin de déterminer l'énergie totale d'un système Fe-Cr (E_i et E_f), il est nécessaire de connaître les interactions (ou modèle de cohésion) entre les atomes. Dans le cadre de ce travail, les énergies initiales et finales du système ont été calculées à l'aide de l'extension à deux bandes (s et d) de la méthode « Embedded Atom » (EAM) [OLS 05, OLS 06]. Cette méthode permet de prendre en compte la tendance à l'ordre à courte distance [MIR 84] aux faibles concentrations en chrome ($C_{Cr} < 10 \text{ \% at.}$) décrite dans le chapitre 1 (page 20). Par la suite nous appellerons ce modèle de cohésion modèle à 2 bandes.

Quand le modèle ne prend en compte que les électrons de la couche d, les enthalpies de mélanges calculées ne peuvent être que positive ou négative [ACK 90, LOP 03, WAL 04]. L'ajout de la contribution des couches électroniques s permet de corriger ce défaut et de modéliser l'inversion de signe de l'enthalpie libre de mélange pour les faibles concentrations de Cr.

Le modèle à deux bandes, développé par Ackland [ACK 03], a dans un premier temps été appliqué à l'élément Cs. Ackland [ACK 04] a ensuite appliqué ce modèle au fer. Olsson a appliqué ce modèle au Cr et également au système Fe-Cr [OLS 05].

Dans ce modèle, l'énergie de chaque atome (i) est donnée par :

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V(r_{ij}) + F_d(\rho_d) + F_s(\rho_s) \quad (2.13)$$

où $V(r_{ij})$ est le potentiel d'interaction de paire à courte distance entre les électrons des atomes en site i et j, $\rho_{b,i} = \sum_j \phi_b(r_{ij})$ (où $b = s$ ou d) représente la densité électronique des couches s et d générant de nombreux états d'énergies décrit par la fonctionnelle $F_b(\rho_b)$. Cette fonction s'écrit sous la forme :

$$F_b = A_1^b \sqrt{\rho_b} + A_2^b \rho_b^2 + A_3^b \rho_b^4 \quad (2.14)$$

où les coefficients A_i^b permettent de paramétrer les forces de cohésion et de répulsion.

A l'aide de l'équation 2.11, l'énergie totale du système (avant et après le saut) est calculée, ainsi que la probabilité de transition (W_{x-v}). Les potentiels utilisés, dans le cadre de cette thèse, sont issus des travaux de Pär Olsson [OLS 05, OLS 06].

2-4- Algorithme à temps de résidence

L'algorithme à temps de résidence permet d'introduire la notion de temps dans la simulation. Pour sortir d'une configuration quelconque C_i , il existe N transitions possibles. Un pas Monte Carlo correspond à la séquence suivante :

1. Calcul des probabilités de transition par unité de temps W_1, W_2, \dots correspondant aux N transitions possibles.

2. Tirage d'un nombre aléatoire r entre 0 et 1.

3. Choix d'une transition suivant la procédure suivante :

sur un segment de longueur L égale à :

$$L = \sum_{j=1}^N W_j \quad (2.15)$$

et comprenant N segments de longueur W_j , on choisit la $j^{\text{ème}}$ transition quand le produit rL tombe sur le $j^{\text{ème}}$ segment.

4. Retour à l'étape 1.

Ainsi à chaque pas Monte Carlo, un échange est effectivement réalisé avec un poids statistique W_j . Cet algorithme est particulièrement intéressant lorsque le nombre de transitions

N à envisager est relativement faible. Dans notre cas, nous faisons l'hypothèse que la diffusion se produit par l'intermédiaire des sauts d'une lacune en premiers voisins. La structure étant cubique centré, la lacune est entourée de $Z = 8$ premiers voisins. Ainsi, seulement $N = 8$ probabilités de transitions doivent être recalculées à chaque pas.

Si l'on veut suivre l'écoulement du temps au cours de l'évolution du système, il faut estimer le temps de chaque pas Monte Carlo. Si le système se trouve dans la configuration C_i , la probabilité de rester dans celle-ci évolue selon la relation (figure 2.36) :

$$P_r(S_i) = \exp\left(-\frac{t}{\tau(S_i)}\right) \quad (2.16)$$

avec

$$\tau(S_i) = \frac{1}{\sum_{j=1}^N W_j} \quad (2.17)$$

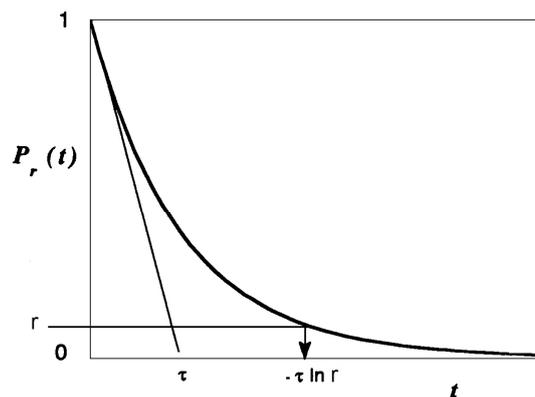


Figure 2.36 : Mesure du temps dans un algorithme à temps de résidence.

On peut donc à chaque pas soit ajouter un incrément moyen $\tau(S_i)$, soit tirer un nombre aléatoire r entre 0 et 1 et ajouter un incrément $t = -\tau(S_i) \ln r$. Pour un système suffisamment grand, les deux méthodes sont équivalentes. Dans le cadre de ce travail, nous avons fait le choix d'ajouter un incrément moyen $\tau(S_i)$.

L'avantage des algorithmes à temps de résidence est de donner, au prix d'opérations qui augmentent légèrement le temps de calcul, l'évolution du système en fonction d'un temps physique. Ceci a permis de montrer que dans le cas d'un algorithme de type Metropolis [MET 53], ce temps est directement proportionnel au nombre de pas effectués [LIM 88].

La figure 2.37 illustre la possibilité de comparer à la même échelle (échelle de l'atome) des volumes analysés et simulés. Cette possibilité est exploitée dans le chapitre suivant, afin de paramétrer les simulations Monte Carlo réalisées dans le cadre de ce travail.

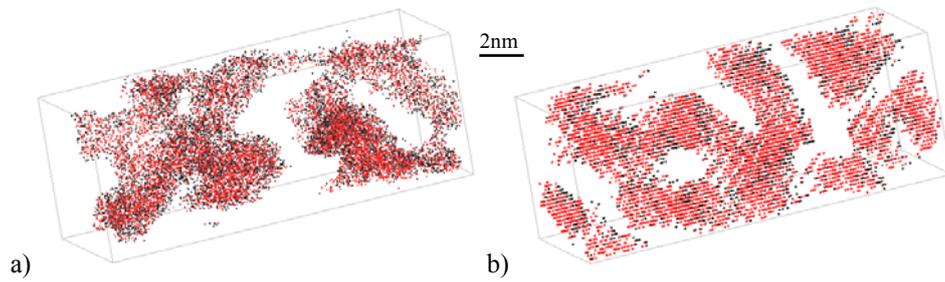


Figure 2.37 : a- Atomes analysés sur un acier austéno-ferritique vieilli 160 000 h à 323°C. ($V=80 \times 80 \times 220 \text{ nm}^3$)
 b-Atomes analysés sur un alliage Fe- 25% at. Cr simulé vieilli 411 sMC (1.10^{10} pas Monte Carlo) à 323°C.
pour a et b : Seules les régions présentant une concentration en chrome au moins égale à 30 % at. sont représentées.

Bibliographie

- [ACK 90] G. J. Ackland, V. Vitek, Phys. Rev. B, 41, 10324 (1990).
- [ACK 03] G. J. Ackland, S. Reed, Phys. Rev. B, 67, 174108 (2003).
- [AUG 88] P. Auger, A. Menand, D. Blavette, J. Phys., 49-C6, 439 (1988).
- [BAS 95] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, D. Blavette, Appl. Surf. Sci., 87/88, 298 (1995).
- [BAS 97] P. Bas, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1997).
- [BLA 93] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J.M. Sarrau, A. Menand, Rev. Sci. Inst. 64, 2911 (1993).
- [BEM 03-a] E. Bémont, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (2003).
- [BEM 03-b] E. Bémont, A. Bostel, M. Bouet, G. Da Costa, S. Chambrelaud, B. Deconihout, K. Hono, Ultramicroscopy, 95, 231 (2003).
- [BLA 88] D. Blavette, G. Grancher, A. Bostel, J. Phys., 49-C6, 433 (1988).
- [BLA 96] D. Blavette, A. Menand, Tech. Ing., p. 900.
- [BLA 01] D. Blavette, F. Vurpillot, P. Pareige, A. Menand, Ultramicroscopy, 89, 145 (2001).
- [DAC 05] G. Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, B. Deconihout, Rev. Sci. Instr., 013304, 76 (2005)
- [DAN 00] F. Danoix, P. Auger, Mater. Chara., 44, 177 (2000).
- [DEC 93] B. Deconihout, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1993).
- [DIU 89] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, "Physique statistique", Hermann, chapitre 4 (1989).
- [HET 87] M. G. Hetherington, M. K. Miller, J. Phys., 50-C1, 535 (1989).
- [LIM88] Y. Limoge, J. L. Bocquet, Acta Metall., 36, 1717 (1988).
- [LOP 03] E. M. Lopasso, M. Caro, A. Caro, and P. Turchi, Phys. Rev. B, 68, 214205 (2003).
- [MET 53] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys., 21, 1087 (1953).
- [MIL 87] M. K. Miller, E. A. Kenik, T. A. Zagula, J. Phys., 48-C6, 385 (1987).

- [MIL 96] M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, G. D. W. Smith : Atom Probe Field Ion Microscopy. Oxford Science Publication, 1996.
- [MIR 84] I. Mirebeau, M. Hennion, G. Parette Phys. Rev. Lett., 53, 687 (1984).
- [MUL 51] E. W. Müller, Z. Physik, 31, 136 (1951).
- [MUL 68] E. W. Müller, J. A. Panitz, S. B. Mclane, Rev. Sci. Instrum., 39, 83 (1968).
- [NOV 09] S. Novy, C. Pareige, P. Pareige, J. Nucl. Mater., 384, 96 (2009).
- [OLS 05] P. Olsson, J. Wallenius, C. Domain, K. Norlund, L. Malerba, Phys. Rev. B, 72, 214119 (2005).
- [OLS 06] P. Olsson, I. Abrikosov, J. Wallenius, Phys. Rev. B, 73, 1004416 (2006).
- [PIL 82] J. Piller, H. Wendt, Proc. 29th IFES, 265 (1982).
- [ROU 09] M. Roussel, Rapport de stage de Master 2, Université de Rouen, Groupe de Physique des Matériaux UMR CNRS 6634 (2009).
- [VON 45] J. Von Neumann, S. Ulam, Bull. Am. Math. Soc., 51, 660 (1945).
- [VUR 00] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, Appl. Phys. Lett., 76, 3127, (2000).
- [WAL 04] J. Wallenius, P. Olsson, C. Lagerstedt, N. Sandberg, R. Chakarova, and V. Pontikis, Phys. Rev. B, 69, 094103 (2004).
- [WOO 57] W.W. Wood, F.R. Parker, J. Chem. Phys., 27, 720 (1957).

Chapitre 3

Les alliages modèles Fe-Cr : Analyse et Simulation

Le travail de simulation réalisé dans cette thèse, s'inscrit dans un cadre plus large dont l'objectif est la simulation de la décomposition spinodale et de la précipitation de la phase de type « G » dans un alliage modèle « complexe » représentatif de la ferrite des aciers austéno-ferritiques. Le travail présenté ici constitue la première étape de ce programme ambitieux. Avant de s'attaquer à la modélisation de systèmes aussi complexes, il était nécessaire de commencer par simuler la décomposition d'un alliage modèle simple binaire Fe-Cr. Dans le chapitre précédent, nous avons présenté le principe des simulations Monte Carlo cinétique. Afin de paramétrer le modèle et également de s'assurer que les simulations restituent quantitativement la métallurgie du système Fe-Cr, nous avons étudié expérimentalement une cinétique de décomposition α/α' . Comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent, l'un des principaux avantages des analyses en sonde atomique est l'échelle des résultats obtenus, identique à celle de ceux obtenus par les simulations Monte Carlo cinétique.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à l'étude expérimentale du vieillissement d'un alliage modèle Fe-20% at. Cr. Dans cette partie, l'alliage ainsi que les résultats expérimentaux obtenus sont présentés. Ensuite, ces résultats sont discutés par rapport aux résultats présents dans la littérature et en particulier aux résultats de DNPA (Diffusion de Neutron aux Petits Angles) de Jaquet [JAQ 00] et de Bley [BLE 92]. La seconde partie est, quant à elle, dédiée aux résultats des simulations. Dans cette partie, les paramètres de simulation sont détaillés et les résultats obtenus sur des cinétiques simulées sont présentés. Enfin les cinétiques expérimentales et simulées sont comparées.

1- Cinétique expérimentale

1-1- Présentation de l'alliage

L'alliage modèle analysé pour valider les paramètres de simulation est un alliage Fe-20% at. Cr vieilli à 500°C (773 K). Une première étude du vieillissement de cet alliage a été réalisée par V. Jaquet [JAQ 00] lors de sa thèse (CEA Saclay) dirigée par A. Barbu. La technique de caractérisation utilisée était le DNPA. La synthèse récente de Bonny et al. [BON 08a] (figure 3.1) montre que ce couple composition-température de vieillissement est situé juste dans la lacune de miscibilité. Selon ce diagramme de phases, les échantillons étudiés dans ces conditions doivent mener à une décomposition de la ferrite ($\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$).

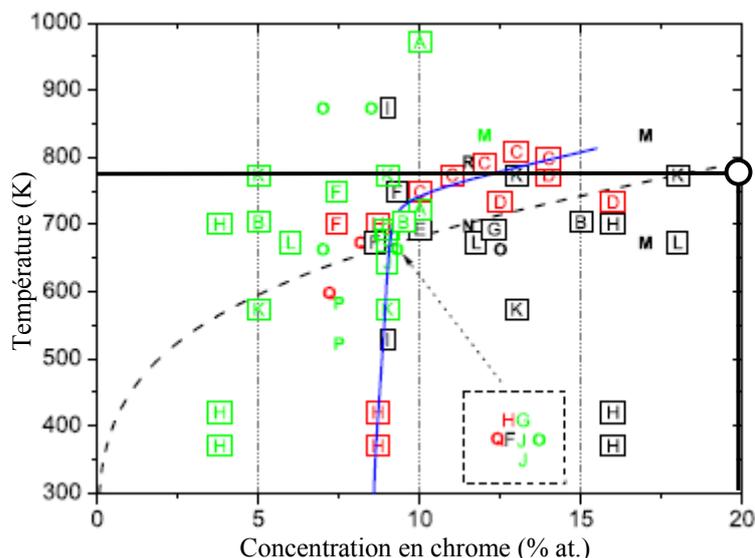


Figure 3.1 : Diagramme de phases Fe-Cr (voir chapitre 1, page 20).
Le cercle noir représente le couple composition-température.

L'alliage a été synthétisé au Centre d'Etude de Chimie Métallurgique (CNRS Vitry) sous la forme de lingots. Le fer et le chrome alliés possédaient une pureté supérieure à 99,99 % et ont été fondus conjointement par champ électromagnétique puis refroidis dans un creuset en cuivre. Les échantillons ont ensuite été mis en forme par laminage à froid. Les échantillons ont ensuite été découpés en plaquettes à l'aide d'une scie diamantée. La taille des échantillons est typiquement de $12 \times 12 \times 0,5 \text{ mm}^3$.

Afin d'éliminer les dislocations introduites dans les échantillons lors du laminage, un traitement d'homogénéisation à 800°C pendant 24 heures a été effectué. L'état de l'échantillon après trempe correspond alors au temps zéro de la cinétique (cet échantillon est

appelé dans la suite de cette partie l'échantillon homogénéisé). Le traitement d'homogénéisation ainsi que les revenus sont suivis d'une trempe à température ambiante (trempe à l'air). Ce refroidissement relativement lent (-16°C/s) suffit à éviter une précipitation lors de la trempe dans les alliages à faible concentration de chrome (voir partie suivante).

Nous avons étudié sept revenus à 500°C (tableau 3.1). Les échantillons revenus à 50h, 100h, 150h, 240h et 480h nous ont été fournis par le CEA. Les traitements étaient effectués sous vide secondaire ($\approx 10^{-4}$ Pa). Nous avons réalisé deux revenus supplémentaires à partir de l'échantillon recuit 480h. Ces deux vieillissements, jusqu'à 812h et 1067h, ont été réalisés sous vide primaire ($\approx 10^{-2}$ Pa) dans les fours du laboratoire GPM.

Tableau 3.1 : Temps de vieillissement de l'alliage Fe-20% at. Cr analysé

Température	Homogénéisé	500°C						
Temps	0h	50h	100h	150h	240h	480h	812h	1067h

1-2- Résultats de sonde atomique

a) Echantillon homogénéisé

L'échantillon homogénéisé a été analysé et testé afin de s'assurer que l'alliage est bien homogène au temps zéro de la cinétique. Cette analyse permet également de vérifier que la trempe à l'air n'induit pas de précipitation.

La répartition 3D des atomes de Cr, dans la ferrite analysée, est présentée figure 3.2 : aucune inhomogénéité dans la distribution des atomes de Cr n'apparaît dans l'échantillon.

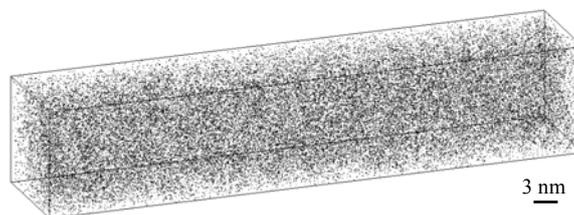


Figure 3.2 : Répartition 3D des atomes de chrome dans l'alliage Fe 20% at. Cr homogénéisé 24h à 800°C ($V = 10 \times 10 \times 50 \text{ nm}^3$).

Toutefois la seule observation à l'œil du volume 3D ne permettant pas de conclure sur ce point, la comparaison entre la distribution expérimentale en chrome $P(i,N)$ (figure 3.3) et la loi binomiale $B(i,N)$, qui représente la distribution des atomes de Cr répartis aléatoirement dans la ferrite (voir chapitre 2), est réalisée par un test du χ^2 .

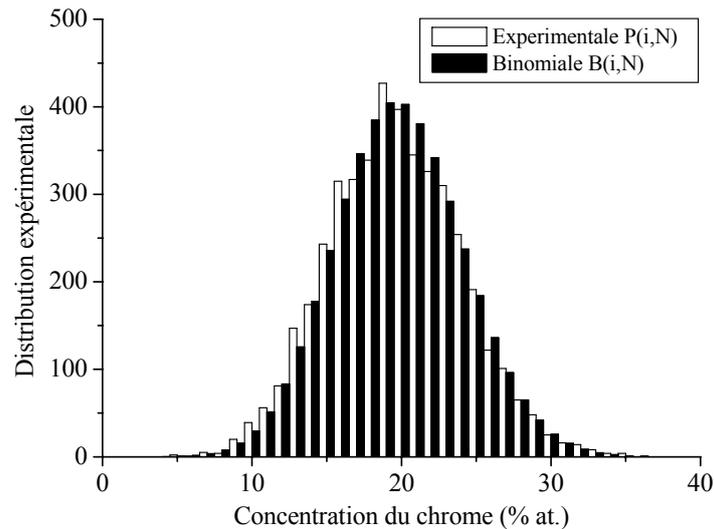


Figure 3.3 : Distribution expérimentale du chrome $P(i,N)$ comparée à une loi de Bernoulli $B(i,N)$ de l'alliage Fe- 20% at. Cr homogénéisé, 24h à 800°C.

La variable X^2 , déterminée suivant l'équation 3.1 ci-dessous, suit une loi de χ^2 à $N-d-1$ degrés de liberté, où d est le nombre de classes de la distribution expérimentale $P(i,N)$ dont la population est inférieure à 5. Une faible valeur de X^2 indique que les deux distributions sont équivalentes. Un niveau de confiance à cette comparaison est déterminé. Si celui-ci est trop faible, l'hypothèse d'identité est rejetée et la présence d'un début de démixtion est admise.

$$X^2 = \sum_{i=0}^N \frac{[B(i, N) - P(i, N)]^2}{B(i, N)} \quad (3.1)$$

Dans notre cas ($X^2 = 48,7$), l'hypothèse émise est que les deux distributions sont identiques (autrement dit qu'il n'y a pas ségrégation). Les résultats du test nous indiquent que cette hypothèse est acceptée avec une erreur de moins de 5%.

Il apparaît donc que l'état après homogénéisation et trempe ne présente aucune ségrégation. Nous pouvons également confirmer que la trempe à l'air est suffisamment rapide pour éviter la précipitation lors de la trempe pour l'ensemble des revenus.

b) Cinétique

Composition moyenne :

Dans un premier temps, la composition nominale de chaque échantillon analysé (tableau 3.1) a été mesurée. Nous observons une diminution continue de la concentration en Cr avec le temps de vieillissement. L'évaporation préférentielle (chapitre 2) du Cr dans les

précipités peut être à l'origine de cette observation. Nous avons donc corrigé la concentration des précipités. Cette correction consiste à corriger la concentration de la phase α' mesurée afin que la concentration nominale en chrome soit constante et égale à celle mesurée dans l'échantillon homogénéisé.

Tableau 3.2 : Composition nominale des échantillons aux différents temps de revenus.

Temps de vieillissement (h)	Concentration nominale du Cr (% at.)
0 (échantillon homogénéisé)	20,63 ± 0,12
50	20,55 ± 0,09
100	20,31 ± 0,06
150	19,43 ± 0,07
240	19,30 ± 0,07
480	19,13 ± 0,07
812	19,11 ± 0,08
1067	19,12 ± 0,09

Nous avons reporté l'ensemble des résultats mesurés dans un tableau annexe 2.

Taille et forme des précipités :

Des précipités de taille nanométrique ont été observés dès le revenu à 50h (figure 3.4-a). L'observation de la distribution 3D des atomes de Cr des autres échantillons montre une augmentation de la taille des précipités ainsi qu'une diminution de leur nombre (figure 3.4). Les précipités, mis en évidence par le filtrage en concentration des données (chapitre 2), sont enrichis en chrome (phase α'). La matrice est, quant à elle, appauvrie en chrome (phase α).

A partir du revenu de 150h (figure 3.4-c), certains précipités n'apparaissent plus sphériques mais ellipsoïdaux. Ces précipités sont allongés dans la direction de l'analyse. Ce type de déformation est typiquement dû à l'apparition de l'effet de loupe (chapitre 2).

Afin de caractériser la cinétique, le rayon moyen des précipités est calculé pour chaque temps de vieillissement. Le nombre de précipités analysés pour chaque temps de revenu est compris entre 80 et 240. Le nombre important de précipités analysés pour chaque temps de vieillissement permet d'obtenir une bonne statistique sur les mesures réalisées sur cette cinétique.

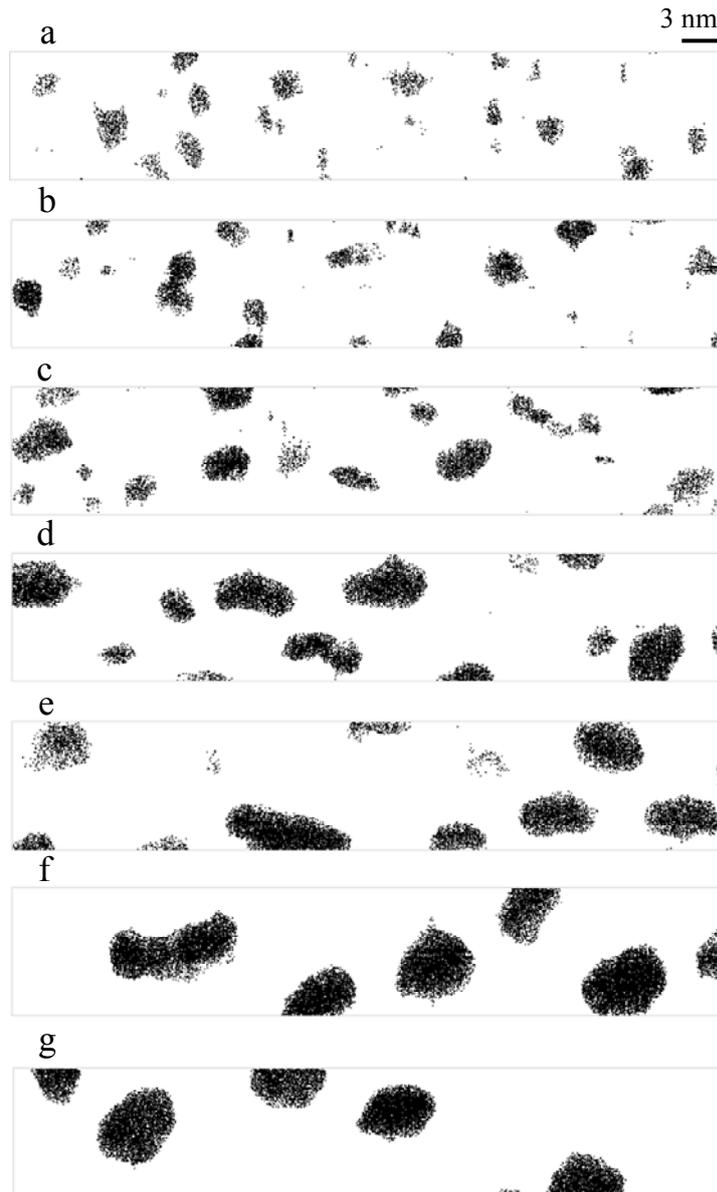


Figure 3.4 : Répartition 3D des atomes de Cr des alliages Fe- 20% at. Cr après vieillissement à 500°C pendant : a-50h, b-100h, c-150h, d-240h, e-480h, f-812h et g-1067h ($V = 9 \times 9 \times 50 \text{ nm}^3$). Sur l'ensemble des figures, seules les régions qui contiennent au moins 40 % at. de chrome ont été représentées.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées afin de mesurer le rayon d'un précipité. Nous avons choisi de déterminer le rayon équivalent à partir du nombre (n) d'atomes présents dans le précipité :

$$R = \sqrt[3]{\frac{3nV_{at}}{4\pi Q}} \quad (3.2)$$

où Q est le rendement de détection de la sonde atomique ($Q=0,5$: voir chapitre 2), $V_{at} = a^3/2$ est le volume atomique avec a ($a = 2,86 \text{ nm}$) le paramètre de maille. Les résultats obtenus pour chaque temps de vieillissement sont reportés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3: Rayon moyen des précipités de phase α' en fonction du temps de vieillissement dans un alliage Fe- 20 % at. Cr vieilli à 500°C.

L'erreur indiquée représente la déviation standard de la valeur moyenne (2σ).

Temps de vieillissement	Rayon moyen des précipités (nm)
50h	0,95 ± 0,31
100h	1,20 ± 0,33
150h	1,40 ± 0,37
240h	1,63 ± 0,44
480h	1,96 ± 0,50
812h	2,31 ± 0,74
1067h	2,53 ± 0,51

Afin de vérifier que les mesures de taille réalisées par cette méthode sont correctes, une analyse plan atomique par plan atomique suivant la direction [110] a été effectuée sur l'alliage vieilli 150h à 500°C. L'intérêt de ce type d'analyse est de mesurer directement la taille des précipités en comptant le nombre de plans atomiques qu'ils contiennent. La figure 3.5 montre un précipité obtenu au cours de cette analyse. La distance entre les plans atomiques {110} est $d_{\{110\}} = 0,21$ nm. Sur cet exemple le précipité contient 15 plans atomiques, ce qui donne un rayon de 1,47 nm. Ce rayon est en accord avec le rayon équivalent $R = 1,45$ nm déduit du nombre d'atomes mesuré dans le précipité. La comparaison a été réalisée de manière systématique sur tous les précipités présents dans l'analyse plan par plan. Dans tous les cas, un parfait accord est observé entre les deux méthodes.

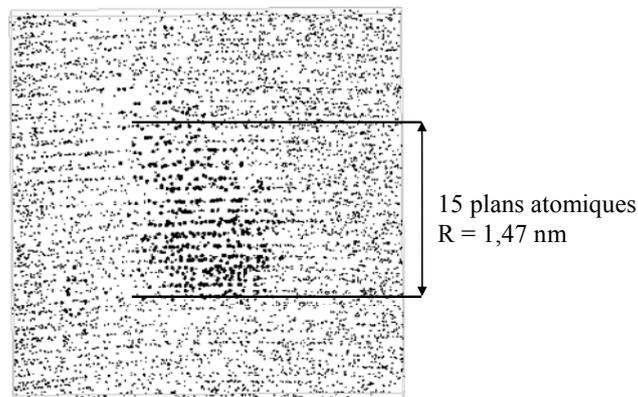


Figure 3.5 : Répartition 3D d'un précipité de phase α' dans un alliage Fe- 20 % at. Cr vieilli 150h à 500°C analysé dans des conditions de plan par plan le long de la direction [110] ($V = 10 \times 3 \times 10$ nm³). Les atomes de chrome sont représentés avec un rayon deux fois plus gros que les atomes de fer.

La figure 3.4 révèle aussi la présence de précipités coagulés. Sur la figure 3.6, un exemple de précipités interconnectés, typique de la coagulation, est présenté. Les précipités coagulés, eux aussi, peuvent présenter une forme ellipsoïdale, mais contrairement à l'effet de loupe, l'allongement des précipités est indépendant de la direction d'analyse (figure 3.6). De

plus dans la majorité des cas, la forme de ces précipités est réellement différente de celle liée à l'effet de loupe.

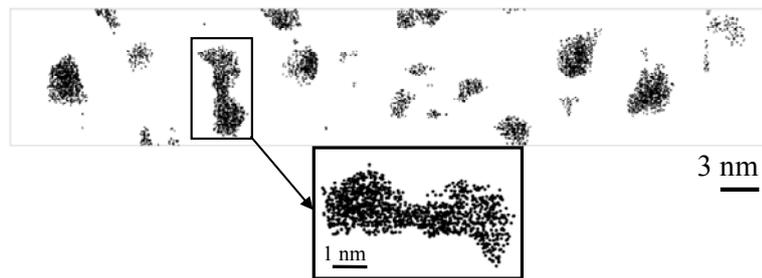


Figure 3.6 : Répartition 3D des atomes de Cr des alliages Fe- 20% at. Cr après vieillissement de 100h à 500°C ($V = 9 \times 9 \times 50 \text{ nm}^3$). Le zoom représente des précipités qui coagulent. Sur l'ensemble des figures, seules les régions qui contiennent au moins 40 % at. de chrome ont été représentées.

L'évolution temporelle de la fraction de coagulation (f_g), qui est égale au rapport des précipités coagulés observés sur le nombre total de précipités analysés, est tracée sur la figure 3.7. Dès le premier temps de vieillissement (50h), cette fraction est égale à 4,3 %. La fraction maximale de 13,9 %, est atteinte après 150h de vieillissement. Ensuite, une rapide diminution est observée jusqu'à atteindre 2 % après 812h de vieillissement et 1,2 % après 1067h.

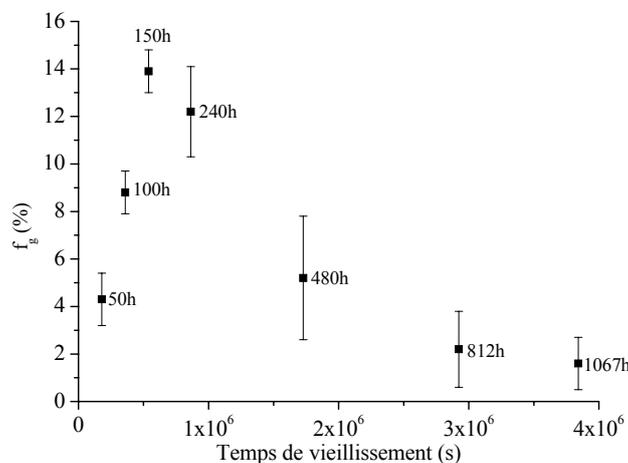


Figure 3.7 : Evolution temporelle de la fraction de coagulation (f_g) des précipités de phase α' dans l'alliage Fe- 20 % at. Cr vieilli à 500°C.

Composition des phases α/α' :

La mesure de la composition moyenne de la phase α' a été réalisée pour chaque revenu. Nous avons mesuré la concentration en chrome de chaque précipité en plaçant une boîte de taille adaptée au centre de chacun d'eux (afin de ne mesurer que la concentration à cœur du précipité).

Il a été démontré par Blavette et al. [BLA 01] que l'effet de loupe modifie en général la composition chimique à l'interface des précipités. Nous avons donc décidé de mesurer la concentration à cœur du précipité afin de s'affranchir de cet effet. La concentration moyenne en chrome de la phase α' , pour les différents temps de vieillissement, est présentée sur la figure 3.8.

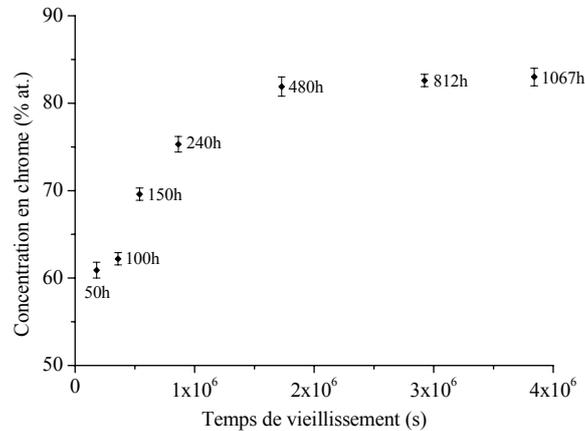


Figure 3.8 : Evolution de la concentration de chrome dans la phase α' de l'alliage Fe- 20 % at. Cr vieilli à 500°C.

La figure 3.8 montre l'évolution de la concentration de la phase α' avec le temps de vieillissement : elle augmente de $(60,6 \pm 0,9)$ % at. Cr à 50h à (83 ± 1) % at. Cr à 1067h. La concentration de la phase α' atteint un plateau aux longs temps de vieillissement à la valeur de (83 ± 1) % at. de Cr. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Kuwano [KUW 85] (85 % at. Cr) et par Dubiel et al. [DUB 87] (88 % at. Cr) par spectroscopie Mössbauer. La différence qui existe entre la concentration mesurée à 1067h et les limites de solubilité obtenues par Kuwano [KUW 85] et Dubiel et al. [DUB 87] pourrait être attribuée aux incertitudes expérimentales ou à un vieillissement trop court dans le cas de notre cinétique. Les résultats fournis par Dubiel et al. ont été obtenus après 4 ans de vieillissement et ceux de Kuwano après plus de 2 000 h de vieillissement. Un vieillissement supplémentaire serait nécessaire afin de confirmer l'existence du plateau à 83 % at. de Cr. Il peut cependant être noté que l'écart entre la concentration obtenue dans ce travail et la valeur de Dubiel et al. [DUB 87] est inférieur à celui entre les résultats de Dubiel et al. [DUB 87] et Kuwano [KUW 85].

Afin de s'assurer que la composition de la phase α' est correctement mesurée et que l'enrichissement progressif en chrome de la phase α' n'est pas dû à un artefact expérimental, nous avons voulu vérifier qu'il n'existait pas de corrélation entre la concentration en chrome des précipités et leur rayon. Sur la figure 3.9, la concentration en Cr des précipités est tracée

en fonction de leur taille pour les temps de vieillissement 50h et 1067h. Nous observons pour un rayon de précipité donné, exemple 1,6 nm, que la concentration en chrome est inférieure à 70 % at. pour l'échantillon vieilli 50h alors qu'elle est supérieure à 75 % at. pour l'échantillon vieilli 1067h. Il apparaît clairement qu'il n'existe pas de corrélation entre la concentration mesurée des précipités et leur taille. Il y a donc bien évolution de la concentration en Cr uniquement avec le temps de revenu de l'alliage.

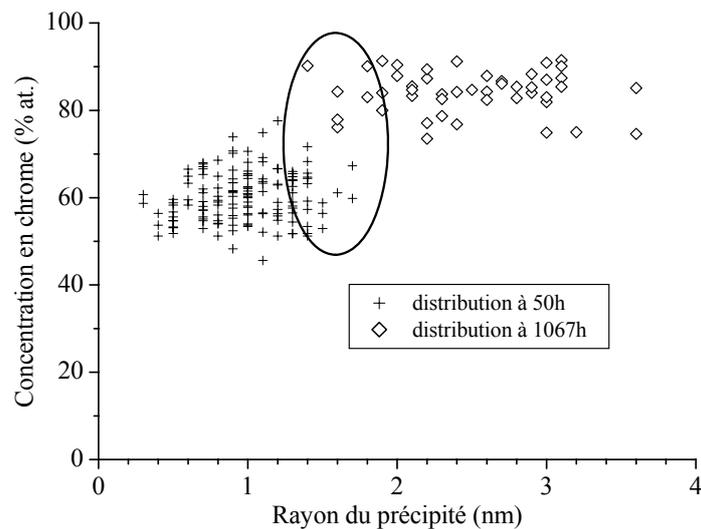


Figure 3.9 : Concentration en Cr des précipités de phase α' en fonction de leur rayon pour les temps de vieillissement de 50h et 1067h. Le cercle met en évidence que des précipités de rayons ($R = 1,6$ nm) similaires peuvent avoir des concentrations différentes.

Ceci est confirmé par le fait que les précipités analysés après un vieillissement de 50h sont sphériques, ce qui signifie qu'il n'y a pas ou peu d'effet de loupe à ce temps de vieillissement et donc que les précipités présents ne sont pas très enrichis en Cr. Des précipités sphériques et ellipsoïdaux sont observés après 150h (figure 3.4-c) de vieillissement, ce n'est qu'après 480h de vieillissement que les précipités sont tous ellipsoïdaux (figure 3.4-e). Ces observations vont dans le sens d'un enrichissement progressif de la phase α' , car comme indiqué dans le chapitre 2, l'effet de loupe n'apparaît que lorsque les précipités de phase α' ont une concentration en chrome suffisamment élevée pour que celle-ci modifie le champ d'évaporation de la phase α' .

Sur la figure 3.10, nous avons tracé, pour chaque temps de traitement thermique, la concentration en chrome des précipités en fonction de leur rayon. Ces graphiques nous permettent de confirmer qu'il n'y a pas de corrélation entre la taille et la concentration en Cr des précipités. De plus, nous observons que plus les échantillons sont vieillis plus les

concentrations des précipités se resserrent autour de la concentration moyenne calculée et plus la distribution en taille des précipités s'élargit. Ce point sera discuté dans la partie suivante.

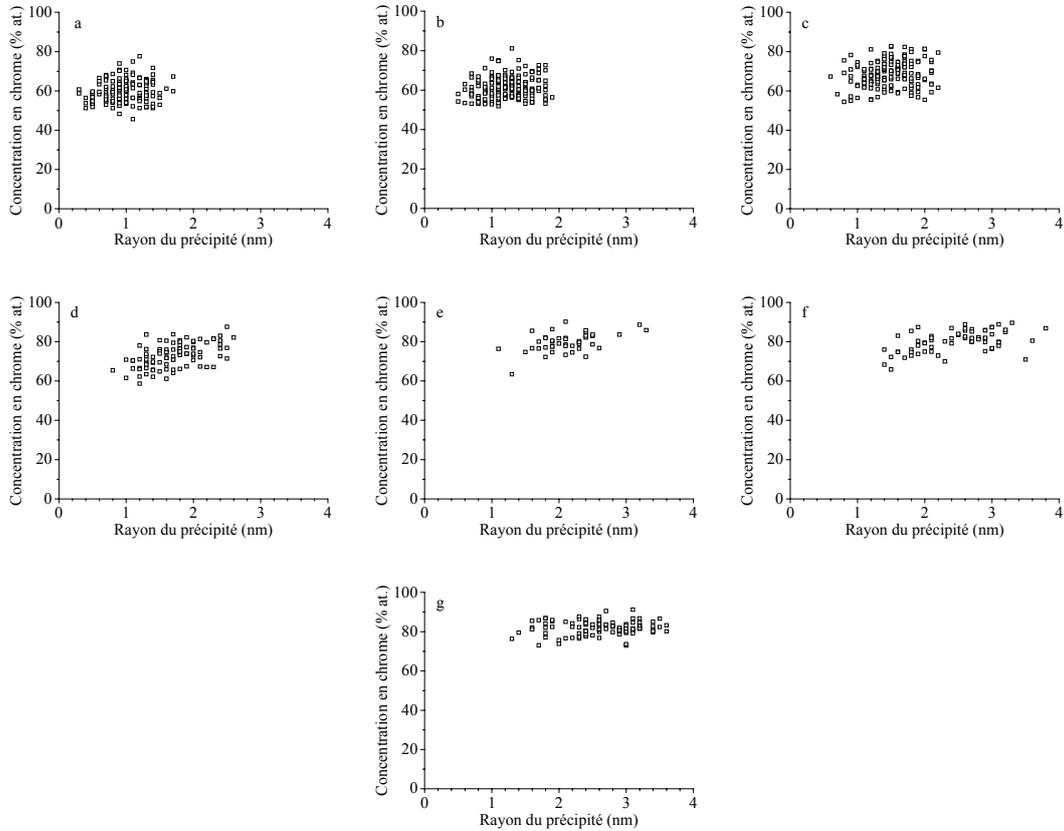


Figure 3.10 : Concentration en Cr des précipités de phase α' en fonction de leur rayon pour les temps de vieillissement : a) 50h, b) 100h, c) 150h, d) 240h, e) 480h, f) 812h et g) 1067h.

La concentration en chrome de la matrice est calculée en retirant les atomes appartenant aux précipités et à leur interface au nombre total d'atomes du volume analysé. Sur la figure 3.11, nous avons reporté l'évolution temporelle de la concentration en chrome dans la phase α . L'évolution de la concentration de la matrice (phase α) tendant vers une asymptote, nous avons ajusté cette évolution avec une fonction exponentielle : $C_m = C_m^{eq} + A \exp(-t/t_0)$, où C_m est la concentration de la matrice, C_m^{eq} est la limite de solubilité en Cr de la phase α , A et t_0 sont des constantes (avec $A = C_0 - C_m^{eq}$) et t le temps de revenu. Cet ajustement nous a permis d'estimer la limite de solubilité en Cr de la phase α à $C_m^{eq} = 14$ % at. Cr. Dubiel et al. [DUB 87] ont mesuré la concentration d'équilibre en chrome de la phase α à 14 % at. dans un alliage Fe- 20,8 % at. Cr vieilli 4 ans à 500°C. La valeur de 14 % at. est aussi cohérente avec les résultats trouvés par Miller et al. [MIL 95], qui montrent qu'ils n'observent pas de précipitation par FIM dans le cas d'un alliage Fe- 14 % at. Cr vieilli à 500°C alors que dans le cas d'un alliage Fe- 17 % at. Cr ils observent une séparation de phase. Kuwano [KUW 85]

détermine une limite de solubilité de 11 % at. Cr dans la phase α , ce résultat paraît bas au vu de l'ensemble des autres valeurs. La solubilité en Cr de la phase α , pour des alliages vieillis à 500°C, semble être proche de 14 % at.

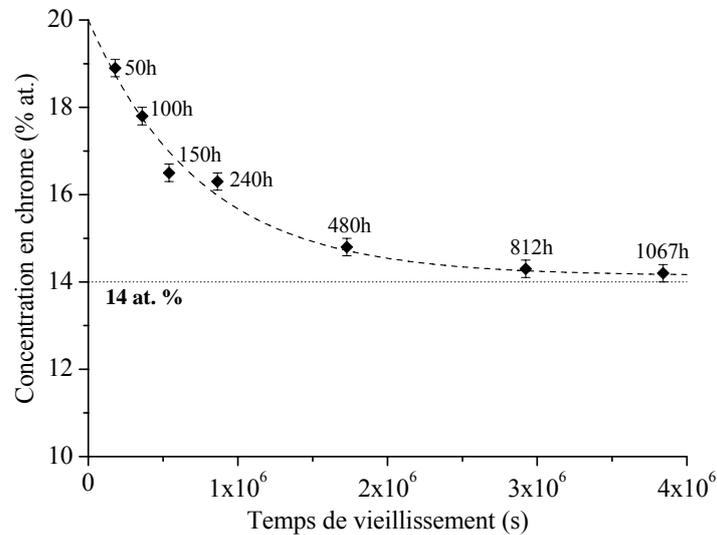


Figure 3.11 : Evolution de la concentration en chrome en fonction du temps de vieillissement dans un alliage Fe- 20 % at. Cr vieilli à 500°C.

La ligne horizontale représente la limite de solubilité en chrome de la phase α mesurée par Dubiel [DUB 87] ainsi que l'asymptote obtenue par l'ajustement des données.

Densité de précipités et fraction volumique de phase α' :

La densité de précipités a été calculée par un simple ratio entre le nombre de précipités observés et le volume analysé. L'évolution temporelle de la densité est présentée figure 3.12. Nous observons que la densité diminue dès le début de la cinétique, et elle semble tendre vers une loi en t^{-1} après 812h de vieillissement.

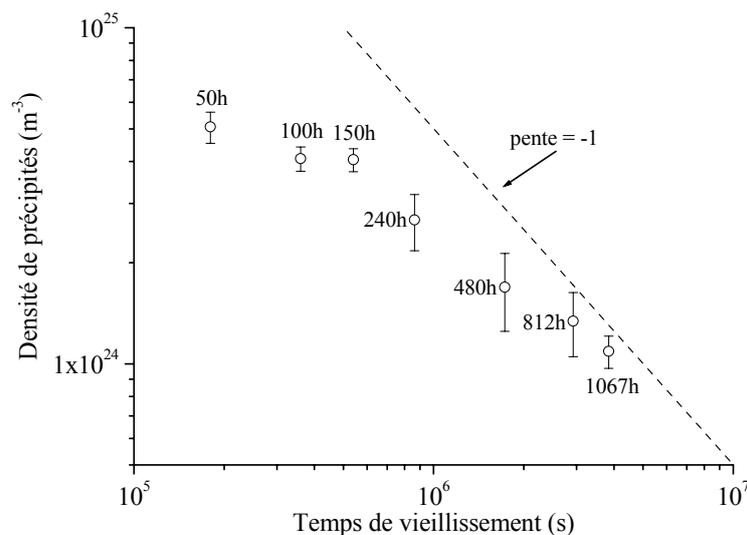


Figure 3.12 : Evolution de la densité de précipités de la phase α' en fonction du temps de vieillissement tracé sur un graphique ln-ln.

La droite en pointillée représente la loi en t^{-1} prédite pour les longs temps de vieillissement.

L'évolution de la fraction volumique de phase α' avec le temps de vieillissement est tracée sur la figure 3.13. Elle est définie par le ratio entre le nombre d'atomes contenu dans les précipités et le nombre total d'atomes collectés. Sur la figure 3.13, nous observons que la fraction volumique de phase α' continue à augmenter même aux longs temps de vieillissement.

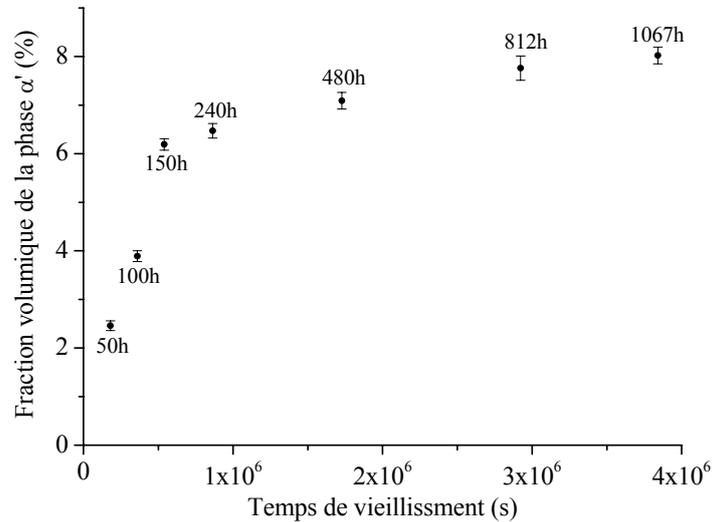


Figure 3.13 : Evolution temporelle de la fraction volumique de phase α' dans un alliage Fe- 20% at. Cr vieilli à 500°C.

1-3- Discussion des résultats

a) Cinétique

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, la théorie classique de germination prévoit que les germes se forment avec une composition uniforme et proche de la composition d'équilibre de la phase qui précipite. Ce régime est observé quand la composition nominale de l'échantillon vieilli est proche de la limite de solubilité de la matrice.

Dans notre cas, nous observons (figure 3.8) que la composition de la phase α' évolue avec le temps de vieillissement passant d'une concentration en Cr de $60,6 \pm 0,9$ % at. à 50h à 83 ± 1 % at. à 1067h. De plus, la figure 3.10 permet de constater une distribution assez large de la concentration en chrome des précipités autour de la concentration moyenne de la phase α' . Le régime classique de germination n'est clairement pas observé ici.

Lorsque la sursaturation augmente, Cahn et Hillard [CAH 58, CAH 59-a, CAH59-b] ont montré que l'interface des germes formés devient diffuse, et que la composition des germes est alors inférieure à celle de la limite de solubilité de la phase qui précipite, c'est la

germination non classique (chapitre 1). L'évolution de la concentration en Cr au cours du temps de vieillissement nous indique que dans le cas de cet alliage la germination est non classique. Cependant, la diminution de la densité de précipités dès les premiers temps de vieillissement (figure 3.12) nous indique que le régime « pur » de germination se produit avant 50h.

Sur la figure 3.14, l'évolution temporelle de \bar{R}^3 (tableau 3.4) est représentée. Une dépendance linéaire de \bar{R}^3 en fonction du temps de vieillissement est observée dès le temps de vieillissement de 50h. Ce type de dépendance est caractéristique du régime de coalescence prédit par la théorie LSW (Lifshitz, Slyozov et Wagner, voir chapitre 1) [LIF 61, WAG 61].

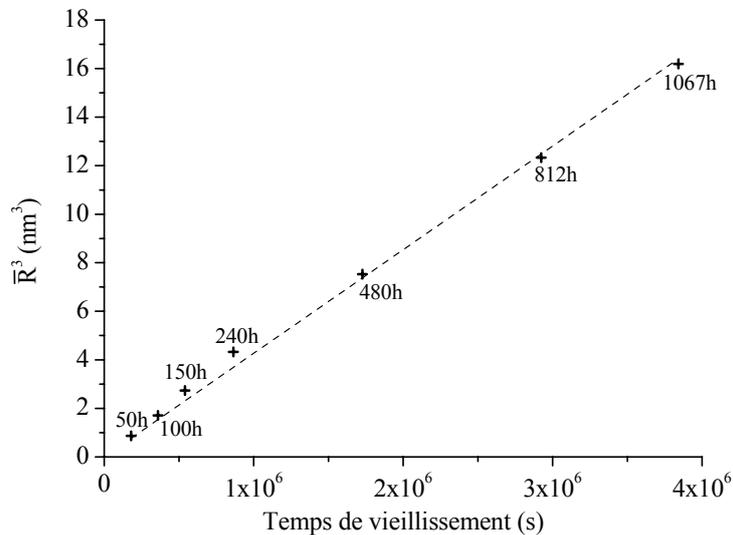


Figure 3.14 : Evolution temporelle du rayon moyen des précipités élevé au cube.

L'évolution de \bar{R}^3 nous indique donc que le régime de coalescence commence dès 50h. Dans la théorie LSW, dans le cas d'un régime stationnaire de coalescence nous devrions observer des phases α et α' à la composition d'équilibre, c'est à dire une fraction volumique précipitée constante et égale à la valeur d'équilibre ($\approx 8,5\%$), une densité de précipités suivant une loi t^{-1} et une fraction de précipités coagulés nulle. Ceci n'est absolument pas le cas puisque la composition de la phase α est toujours très proche de la composition nominale à 50h, la limite de solubilité de la phase α n'est toujours pas atteinte après 1067h de traitement thermique, la composition de la phase α' atteint sa valeur d'équilibre après seulement 480h de traitement thermique et la fraction de précipités coagulés n'est toujours pas nulle après 1067h de vieillissement.

Il apparaît alors clairement qu'un régime transitoire de coalescence est observé entre 50h et 1067h de vieillissement.

La coalescence transitoire peut être expliquée par un chevauchement entre les régimes de germination, croissance et coalescence. Robson [ROB 04] a proposé un modèle numérique de précipitation basé sur le travail de Kampmann et Wagner [KAM 84] et de Langer-Schwartz [LAN 80] qui explique ce chevauchement.

Dans ce modèle, la sursaturation de l'alliage est prise en compte sous la forme d'un ratio : C_m/C_m^{eq} , où C_m est la concentration de la matrice au temps t et C_m^{eq} la limite de solubilité de la matrice. Robson montre, dans le cas du Cu-Co, que plus la sursaturation est élevée, plus la densité de précipités atteint son maximum rapidement (Figure 3.15). De plus, quand la sursaturation devient importante, il observe la disparition du plateau (caractéristique du régime de croissance) au profit d'une diminution continue de la densité après le pic dû à la germination. L'exposant en temps de l'évolution de N_v varie alors avec le temps pour atteindre la valeur -1 aux temps longs, comme nous avons pu l'observer expérimentalement (figure 3.12).

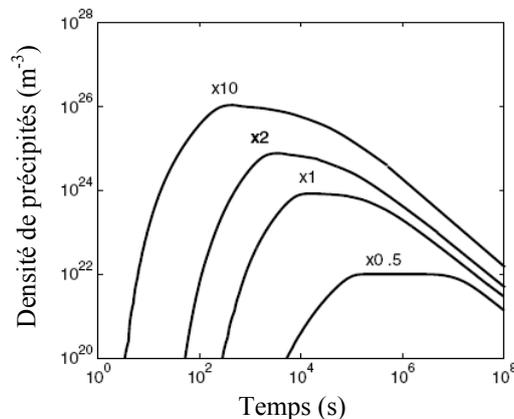


Figure 3.15 : Prédiction de l'évolution de la densité de précipités en fonction du temps, donnée pour plusieurs ratios de sursaturation (d'après Robson [ROB 04]).

Cette évolution de la densité s'explique par la conservation au cours du temps de vieillissement d'un taux de germination significatif tandis qu'une proportion importante de solutés ont déjà germé dans la matrice. La diminution de la composition de la matrice avec le temps de vieillissement induit l'augmentation de la taille critique de germination des particules. Le rayon critique devient alors supérieur aux tailles minimales de précipités conduisant ainsi à la dissolution de ces particules (figure 3.16).

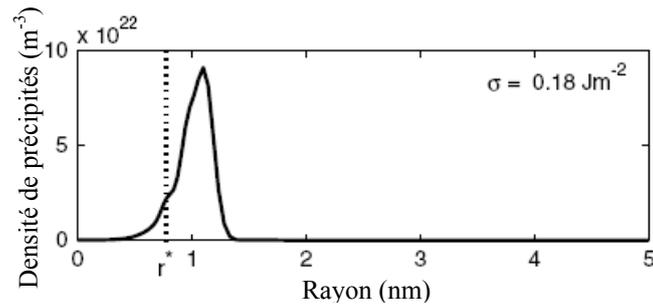


Figure 3.16 : Densité des précipité en fonction de leur rayon (d'après Robson [ROB 04]). La ligne en pointillé indique la position du rayon critique (r^*).

Ce modèle semble cohérent avec les résultats que nous avons obtenus : i) après l'analyse de l'échantillon vieilli 50h, la concentration de la matrice étant très proche de la concentration nominale (18,9 % at.), il est donc possible d'envisager un processus de germination à cette teneur en chrome, ii) l'évolution de \bar{R}^3 en fonction du temps de vieillissement montre que le régime de coalescence est déjà présent et iii) l'évolution de $Nv(t)$ est très similaire à celle obtenue pour les saturations élevées.

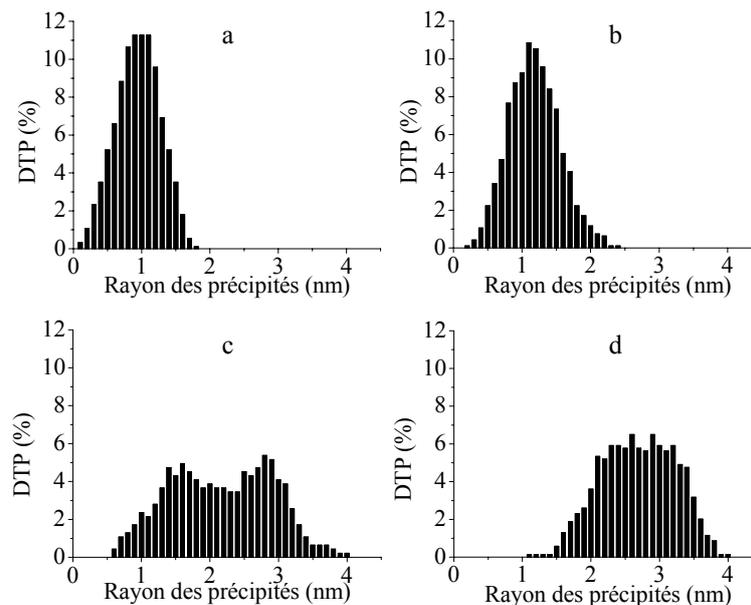


Figure 3.17 : Distribution en taille des particules (DTP) de l'alliage Fe- 20 % at. Cr vieilli à 500°C pendant : a) 50h – b) 150h – c) 812h – d) 1067h.

Dans la théorie LSW [LIF 61, WAG 61], la coalescence est également caractérisée par une distribution en taille des particules (DTP) invariante dans le temps (loi d'échelle). Il apparaît clairement sur la figure 3.17 que les distributions en taille des précipités obtenues pour les différents temps de vieillissement ne sont pas invariantes. Après 50h de vieillissement, la forme de la distribution est étroite et centrée sur le rayon moyen des précipités, elle devient bimodale après 812h de vieillissement pour être à nouveau

monomodale après 1067h de vieillissement. De plus les DTP que nous obtenons sont quasi-symétriques dans l'ensemble des cas. Il est à noter que Voohtrees et Glicksman [VOO 84] prévoient que les DTP s'élargissent lorsque la fraction volumique augmente et qu'elles deviennent plus symétriques. Marder [MAR 87] a étudié un système de particules dans une solution solide fortement sursaturée. Il a observé, comme c'est le cas ici, un passage des DTP par un état bimodal. Il a attribué ce fait à la présence de corrélations spatiales entre les précipités dans l'alliage.

b) Comparaison avec les résultats de DNPA

Cet alliage Fe- 20 % at. Cr a été également analysé dans le cadre de la thèse de Virginie Jaquet [JAQ 00]. Bley [BLE 92] a également étudié la décomposition d'un alliage Fe- 20 % at. Cr vieilli à 500°C. Dans ces deux études, les échantillons ont été caractérisés par DNPA.

La figure 3.18 représente l'évolution des rayons moyens des précipités en fonction du temps de vieillissement mesurée par DNPA (Jaquet, Bley) et par sonde atomique.

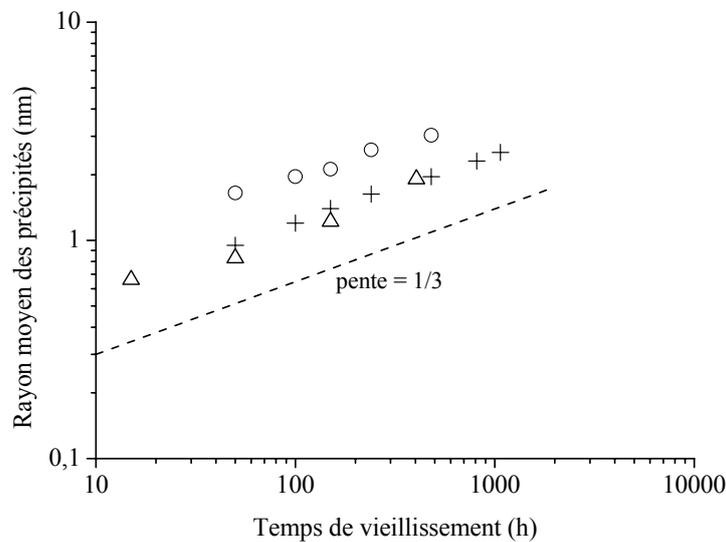


Figure 3.18 : Evolution temporelle, tracée sur un graphique ln-ln, des rayons moyens des précipités mesurés par : + sonde atomique ; o DNPA [JAQ 00] ; Δ DNPA [BLE 92].

Dans les trois cas, le rayon moyen suit une loi en $t^{1/3}$. Les valeurs de rayons obtenues par Bley sont très proches des valeurs mesurées en sonde atomique. Un écart plus important (environ 35%) existe avec les valeurs trouvées par Jaquet. Nous rappelons ici que les échantillons que nous avons analysés en sonde atomique sont les échantillons que Jaquet a analysés dans sa thèse. La figure 3.19 représente l'évolution de la densité numérique de

précipités. Les densités de précipités mesurées à 150h et à 450h par Bley sont très proches des valeurs mesurées en sonde atomique. Un écart plus important est observé à 50h. L'évolution temporelle de la densité numérique obtenue par Jaquet est similaire à celle observée en sonde atomique avec cependant, des valeurs mesurées plus faibles. La fraction volumique mesurée par Jaquet étaient proche de celle que nous avons mesuré, il est normal que Jaquet estime une densité plus faible si les précipités ont une taille plus grande. Il est à noter que la densité de précipités mesurée par Bley suit une loi en t^{-1} dès 50h.

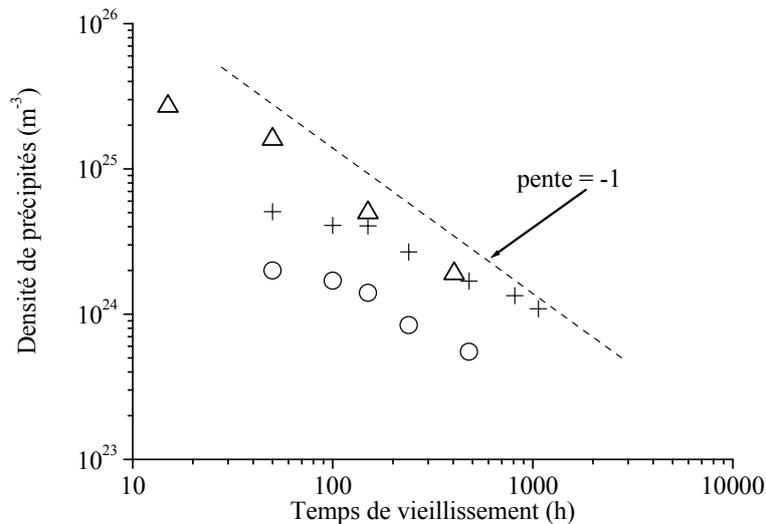


Figure 3.19 : Evolution temporelle, tracée sur un graphique ln-ln, de la densité de précipités obtenus par :
 + sonde atomique ; o DNPA [JAQ 00] ; Δ DNPA [BLE 92].
 La droite pointillée représente la loi en t^{-1} prédite pour les longs temps de vieillissement.

L'origine de l'écart entre les résultats de Bley et de Jaquet ne peut être donnée en raison du manque d'information sur le traitement des données. Nous laissons ce point à la discrétion des spécialistes de DNPA. Par contre, une discussion sur le choix des hypothèses posées pour traiter les spectres de DNPA peut être entamée. En effet dans les deux cas, une des hypothèses de traitement des spectres de DNPA est que les précipités ont une concentration en chrome égale à 88 % at. ($C_{\text{précipité}} = 88 \text{ \% at. Cr}$) et constante tout au long du vieillissement. Or, cette hypothèse est en désaccord avec nos résultats (figure 3.8) ; la composition de la phase α' varie avec le temps de vieillissement. De plus, Jaquet traite les spectres de DNPA en considérant une taille de précipité unique (pas de distribution de taille des précipités) et considère qu'il n'y a pas de coagulation. Il serait très intéressant de traiter les spectres de DNPA de Jaquet à la lumière des interprétations de sonde atomique.

1-4- Synthèse des résultats

L'analyse des résultats obtenus par sonde atomique montre que, après un vieillissement à 500°C, l'alliage Fe- 20% at. Cr présente les caractéristiques suivantes :

- Germination non classique, croissance-coalescence.
- Coagulation des précipités.
- Limite de solubilité de la phase α à 14% at. Cr et celle de la phase α' à 83% at..
- Evolution de la composition des précipités : 60% \rightarrow 83% at. Cr.

Ces résultats doivent être reproduits par simulation Monte Carlo.

2- Résultats de la simulation Monte Carlo

2-1- Paramètres des simulations

a) Potentiels d'interaction

Comme il est précisé dans le chapitre 2, les potentiels d'interaction utilisés sont ceux développés par P. Olsson et al. [OLS 05, OLS 06]. Ces potentiels ont été utilisés dans le programme de simulation Monte Carlo LAKIMOCA[®] développé par C. Domain à EDF. Les calculs ont été effectués au CRIHAN (Centre de Ressources Informatiques de HAute-Normandie) dans le cadre du projet 2005014.

b) Energies de migration

Deux « jeux » de données ont été utilisés :

Jeu 1 : Les énergies de migration ont été déterminées par calculs ab-initio par Olsson [OLS 07]. L'énergie de migration du fer dans le fer vaut $E_{mig(Fe)}^{Fe} = 0,65$ eV. L'énergie de migration du chrome dans le fer vaut $E_{mig(Fe)}^{Cr} = 0,52$ eV. Ces valeurs ont été déterminées dans un système qui ne contient pas de carbone.

Dans un alliage Fe-Cr « réel » (exemple l'alliage Fe- 20 % at. Cr qui a été étudié), une concentration même infime de carbone est présente (≈ 50 ppm). Ces atomes de carbone interagissent avec les lacunes (piègent les lacunes), ce qui modifie la diffusion des atomes de Fe et de Cr et par conséquent augmentent leurs énergies de migration. Afin de rendre compte

de la présence de carbone dans l'alliage [LEB 02], 0,6 eV ont été ajoutés aux énergies de migration calculées par Olsson. On obtient alors des valeurs d'énergies d'activation du même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement (voir jeu 2).

Les valeurs des énergies de migration du jeu 1 sont donc : $E_{mig(Fe)}^{Fe} = 1,25$ eV et $E_{mig(Fe)}^{Cr} = 1,12$ eV.

Jeu 2 : Les énergies de migration ont été calculées à partir de données expérimentales. Ruch et al. [RUC 76] ont déterminé l'expression du coefficient de diffusion du fer et du chrome dans le fer dans le domaine ferromagnétique : $D^{(Fe)} = D_0^P \exp\left(-\frac{Q^P(1+\alpha s^2)}{kT}\right)$ avec D_0^P le facteur pré-exponentiel du domaine paramagnétique ($D_0^P = 2,76 \times 10^4$ m².s⁻¹ pour le fer et $3,73 \cdot 10^{-3}$ m².s⁻¹ pour le chrome), Q^P l'énergie d'activation dans le domaine paramagnétique ($Q^P = 2,60$ eV pour le fer et $2,77$ eV pour le chrome), α une constante obtenue par ajustement ($\alpha = 0,156$ pour le fer et $0,133$ pour le chrome [IIJ 88]) et s (figure 3.20) le rapport d'aimantation spontanée aux températures T et à $0K$. La lecture de la courbe $s(T)$ [CRA 71] donne une valeur de $s = 0,84$ à $773K$.

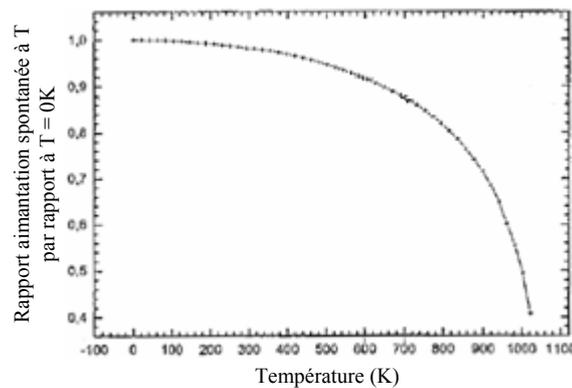


Figure 3.20 : Rapport de l'aimantation spontanée à T par rapport à $0 K$ en fonction de la température d'après Crangle et al. [CRA 71].

L'énergie de migration ($Q = E_{f(V)}^{Fe} + E_{mig(X)}^{Fe}$) est obtenue en soustrayant l'énergie de formation de la lacune de fer à l'énergie d'activation de la diffusion ($Q = Q^P(1 + \alpha s^2)$). En considérant que ce sont les lacunes de fer qui font diffuser les atomes, l'énergie de formation de la lacune de fer est donc soustraite dans les deux cas. L'énergie de formation de la lacune

de fer est déterminée par Iijima [IIJ 88] : $H_v^f = 1,53 + \alpha_f s^2$ avec $\alpha_f = 4,5 \times 10^{-2} \text{ eV}$ [RUC 76] et $s = 0,84$.

Les valeurs des énergies de migration pour le jeu de donnée 2 sont alors : $E_{mig(Fe)}^{Fe} = 1,345 \text{ eV}$ et $E_{mig(Fe)}^{Cr} = 1,485 \text{ eV}$.

Le tableau 3.4 résume les valeurs des énergies de migration des deux jeux de données. Comme nous l'avons précisé précédemment, l'ajout de 0,6 eV aux énergies de migration du jeu 1 donne des énergies de migration du même ordre de grandeur que celles du jeu 2. Par contre, nous pouvons constater que dans le jeu 1, l'énergie de migration du fer est plus importante que celle du chrome alors que l'inverse est observé dans le cas du jeu 2.

Tableau 3.4 : Energies de migration déterminées pour le jeu de données 1 et 2.

	Jeu 1	Jeu 2
$E_{mig(Fe)}^{Fe}$	1,25 eV	1,345 eV
$E_{mig(Fe)}^{Cr}$	1,12 eV	1,485 eV

c) Fréquences d'attaque

La fréquence d'attaque (chapitre 2, page 75) est indépendante de la nature chimique de l'atome puisqu'il est considéré que c'est la lacune qui saute et non l'atome. La valeur : $\nu = 6.10^{12} \text{ s}^{-1}$ est considérée dans l'ensemble de nos simulations.

2-2- Comparaison des cinétiques expérimentales et simulées

Les différentes simulations présentées dans cette partie ont été modélisées sur un réseau cubique centré de $(64 \text{ a})^3$ (a : paramètre de maille), soit $18 \times 18 \times 18 \text{ nm}^3$ (528 288 atomes).

Nous avons réalisé plusieurs cinétiques avec les jeux de paramètres 1 et 2, aucune différence majeure entre les configurations résultantes n'a été constatée. Seul un décalage de l'échelle de temps est observé. Par exemple, la même microstructure est observée après 0,21 sMC (seconde Monte Carlo) (soit 10^8 pas Monte Carlo) avec le jeu 1 et 8550 sMC (soit 10^9 pas MC) avec le jeu 2. Afin de simplifier la présentation des résultats de simulation, seuls ceux obtenus avec le jeu 1 sont présentés. Les constatations et les conclusions présentées sur les résultats pour le jeu 1 sont valables pour les deux jeux de paramètres.

Le critère que nous avons choisi pour comparer les microstructures est la taille du rayon moyen des précipités. Ainsi, si les paramètres de simulation sont corrects, pour un rayon moyen identique, la densité de précipités et la composition des phases α et α' doivent être identiques dans les simulations et les expériences. Si tel est le cas, une relation temps Monte Carlo – temps physique pourra être estimée. Ce critère, bien que simple, permet une première comparaison des microstructures.

Après un temps Monte Carlo de 40,6 sMC par exemple, la microstructure simulée présente des précipités de phase α' ayant un rayon moyen de 1,9 nm. Dans la cinétique expérimentale, un rayon moyen de 1,96 nm est observé après 480h de vieillissement. Ces deux microstructures peuvent donc être comparées. Sur la figure 3.21, sont représentés des volumes 3D analysé et simulé.

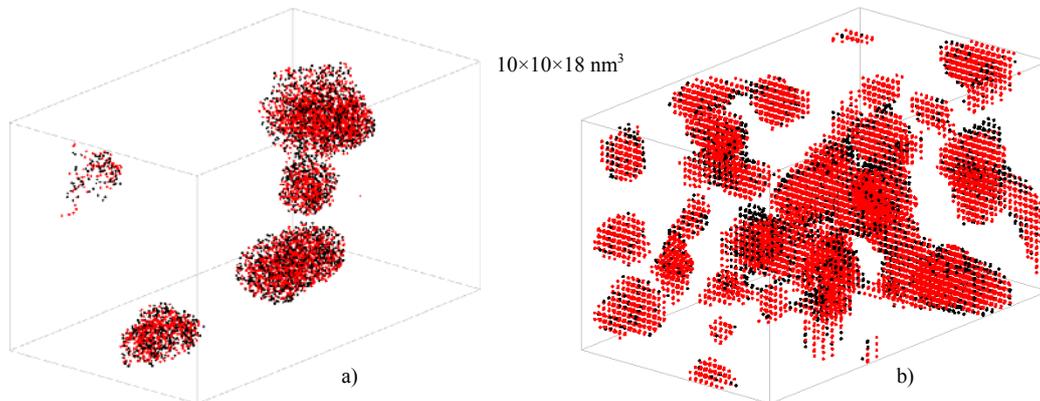


Figure 3.21 : Répartition 3D des atomes de Fe et Cr : a) dans l'alliage analysé par sonde atomique vieilli 480h. b) dans un alliage Fe- 20% at. Cr simulé à 500°C vieilli pendant 40,6 sMC ($2 \cdot 10^{10}$ pas MC)
Sur l'ensemble des figures, seules les régions qui contiennent au moins 40 % at. de chrome ont été représentées.

Les deux microstructures révèlent une différence importante de densité numérique de précipités (N_v) : $N_v_{\text{simulation}} = 1,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ et $N_v_{480h} = 1,6 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ (expérience). Cette différence de densité mesurée est probablement due à l'écart de force motrice de précipitation entre simulation et réalité.

En effet, les potentiels utilisés pour simuler la démixtion dans le système Fe-Cr prennent en compte l'inversion de l'ordre aux faibles concentrations de chrome. Toutefois cela limite la solubilité du chrome dans la phase α et celle du fer dans la phase α' : elle ne vaut que 8 % at. Cr à 500°C dans la phase α (9 % at. Fe dans la phase α') alors que la valeur mesurée expérimentalement vaut 14 % at. Cr (12 à 15 % at. Fe selon les auteurs [DUB 87, KUW 85]). Ces différences de solubilité peuvent être expliquées par le fait que nous ne prenons pas en compte l'entropie de vibration du système [FUL 95, BON 08a, BON 09a]. En effet, il a été

montré récemment par Bonny et al. [BON 09a], que la prise en compte de l'entropie de vibration permet d'augmenter la solubilité du Cr dans la phase α de 5% at. à 500°C.

Dans ces derniers travaux, Bonny et al. [BON 08b, BON 09b] ont également simulé la décomposition d'un alliage Fe- 20% at. Cr vieilli à 500°C. Les calculs ont été faits avec le même programme de simulation Monte Carlo que celui que nous avons utilisé (LAKIMOCA[®]) mais avec des potentiels [OLS 05] déduits des calculs ab-initio PAW¹.

Dans le cadre de leur travail [BON 09b], ils ont comparé leurs résultats aux résultats expérimentaux qui sont présentés dans la partie 1 de ce chapitre [NOV 09] ainsi qu'à ceux obtenus par Bley [BLE 92] et Jaquet [JAQ 00]. Ils reproduisent correctement l'évolution temporelle des rayons des précipités, mais comme dans notre cas, ils obtiennent une densité de précipités beaucoup plus importante que celles mesurées expérimentalement : pour un rayon moyen de précipités égal à environ 2 nm, $Nv_{\text{BONNY et al.}} = 6 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, $Nv_{\text{nos travaux}} = 1,5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ et $Nv_{\text{expérimentale}} = 1,4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. La différence observée entre les densités mesurées par Bonny et al. et celles que nous avons mesurées dans nos simulations est liée à la différence de potentiels utilisés. Elle peut également être influencée par la taille des boîtes de simulation : Bonny et al. simulent dans des boîtes qui contiennent seulement 128 000 atomes, tandis que les volumes simulés dans ce travail contiennent 528 288 atomes. Une étude plus approfondie de l'influence de la taille de boîte devrait permettre de conclure sur ce point.

Quid de l'évolution de concentration en Cr dans les précipités ? Nos travaux expérimentaux ont montré que la phase α' s'enrichit progressivement en Cr.

Nous avons mesuré la concentration moyenne des précipités obtenus par simulation après un vieillissement de 2,05 sMC.

Dans ce cas, le rayon moyen des précipités est de 0,89 nm. La comparaison des microstructures avec un échantillon vieilli 50h pour lequel $\bar{R}_{50h} = 0,95 \text{ nm}$ est possible sur la figure 3.22.

Encore une fois, malgré une taille moyenne similaire, une différence de densité de précipités ($Nv_{\text{simulation}} = 2,6.10^{25} \text{ m}^{-3}$ et $Nv_{50h} = 5,4.10^{24} \text{ m}^{-3}$) est observée. La figure 3.23

¹ Les potentiels déduits des calculs ab-initio PAW sont connus pour donner une meilleure description des défauts alors que les potentiels, que nous avons utilisés, déduits des calculs EMTO sont plus adaptés pour simuler les systèmes concentrés car ils donnent une valeur de limite de solubilité un peu plus élevée.

représente un profil caractéristique des profils de concentration réalisé au travers des précipités pour ce temps de vieillissement.

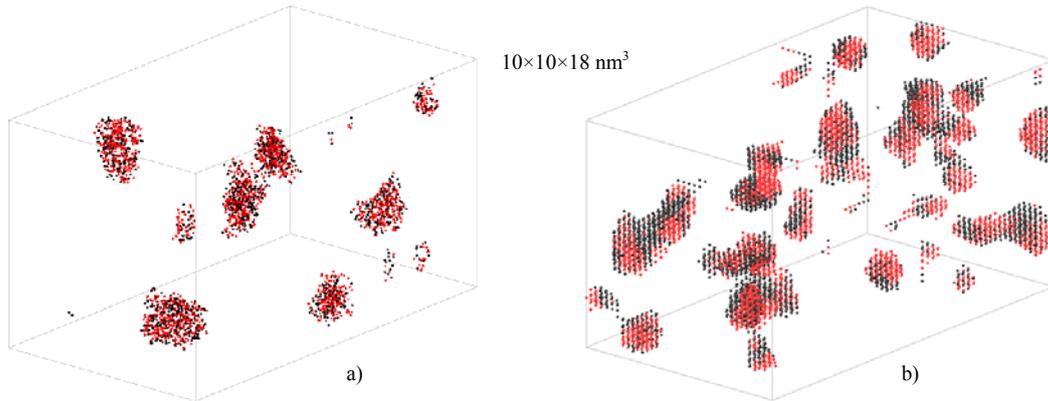


Figure 3.22 : Répartition 3D des atomes de Fe et Cr : a) dans l'alliage analysé par sonde atomique vieilli 50h. b) dans un alliage Fe- 20% at. Cr simulé à 500°C vieilli pendant 2,05 sMC (10^9 pas MC)
Sur l'ensemble des figures, seules les régions qui contiennent au moins 40 % at. de chrome ont été représentées.

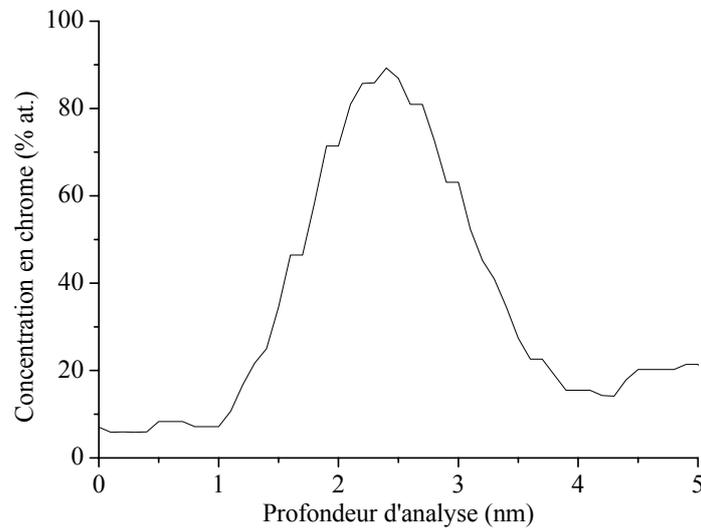


Figure 3.23 : Profil de concentration du chrome obtenu dans une configuration d'un alliage Fe- 20% at. Cr après un vieillissement de 2,05 sMC (10^9 pas) à 500°C.

La concentration en Cr mesurée à cœur est en moyenne de 85 % at.. Cette concentration est bien supérieure à la concentration moyenne de la phase α' mesurée dans l'alliage vieilli 50h ($C_{\alpha', 50h} = 60,9$ % at. Cr). Elle est également supérieure à la teneur maximale, à ce temps de vieillissement, de la phase α' mesurée : 78 % at. Cr (figure 3.10-a).

Les particules de petites tailles observées en simulation présentent une composition proche de la composition d'équilibre. Nous n'observons pas, dans l'alliage Fe – 20% at. Cr, d'enrichissement progressif en solutés des précipités. Ce point n'est jamais évoqué dans les articles de simulations [BON 08b, BON 08c].

2-3- Simulation de la décomposition spinodale

Ces paramètres ont été utilisés pour simuler la décomposition spinodale d'un alliage. Cette démixtion est caractérisée par un enrichissement progressif des phases avec le temps de vieillissement (voir chapitre 1).

La figure 3.24 représente l'évolution temporelle de la microstructure simulée d'un alliage Fe- 30 % at. Cr. Une structure interconnectée typique de la décomposition spinodale apparaît sur ces images filtrées.

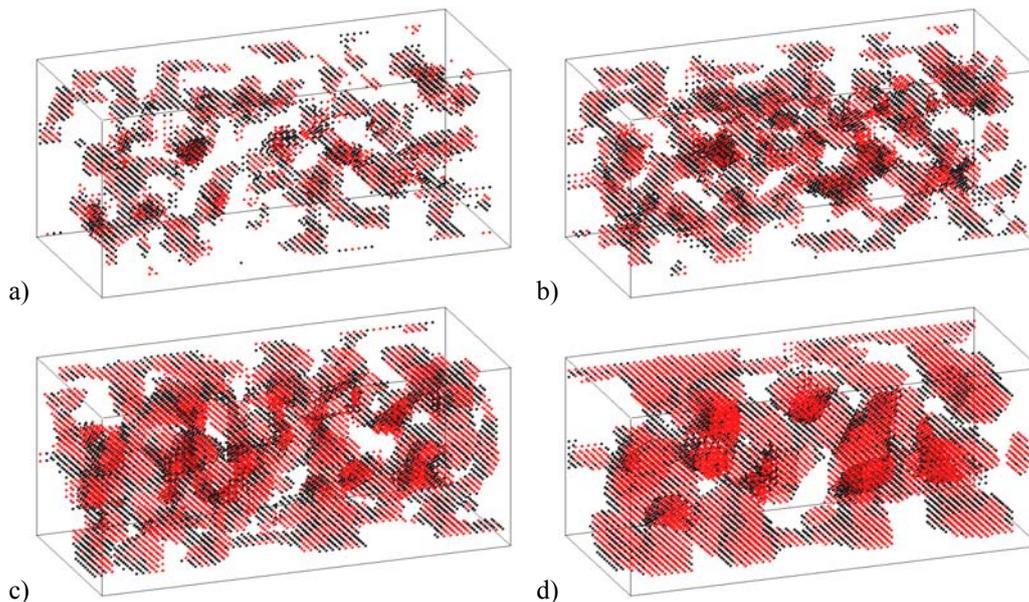


Figure 3.24 : Répartition 3D des atomes de Fe et Cr dans l'alliage Fe- 30% at. Cr simulé à 500°C pendant : a-0,0215 sMC (10^7 pas), b-0,231 sMC (10^8 pas), c-2,31 sMC (10^9 pas), d-23,1 sMC (10^{10} pas) ($V = 7 \times 7 \times 18 \text{ nm}^3$).

Sur l'ensemble des figures, seules les régions qui contiennent au moins 40 % at. de chrome ont été représentées.

L'observation d'une structure interconnectée ne permet pas de conclure quant au mode de décomposition observé. Ce raccourci est trop souvent utilisé. Deux autres points doivent être vérifiés :

- L'évolution temporelle de la longueur d'onde moyenne doit suivre une loi puissance dont l'exposant est compris entre 0,15 et 0,20 [BIN 74, GRU 86, LAN 75, MIL 88].
- La phase α' doit s'enrichir progressivement en Cr.

Evolution temporelle de la longueur d'onde moyenne :

L'outil 3D présenté dans le chapitre 2, n'a pas permis de déterminer la valeur de la longueur d'onde moyenne pour le temps de vieillissement 0,0215 sMC (tout premiers stades de précipitation) : La DDC ne présentait pas de maxima bien définis. Les valeurs de λ_{moy} pour l'ensemble des temps étudiés ont donc été mesurées par auto-corrélation 1D (voir chapitre 2).

Trois des profils d'auto-corrélation obtenus après 0,0215sMC à 500°C, sont présentés figure 3.25. On constate que différentes valeurs de longueurs d'ondes existent dans le volume : λ varie de 1 nm à plus de 3 nm. Ce grand intervalle de valeurs, qui doit produire un signal très bruité, pourrait expliquer l'incapacité de la DDC à déterminer le λ_{moy} à ce temps de vieillissement. Cet exemple permet d'illustrer les limites de la DDC, limites qu'il reste à définir plus précisément.

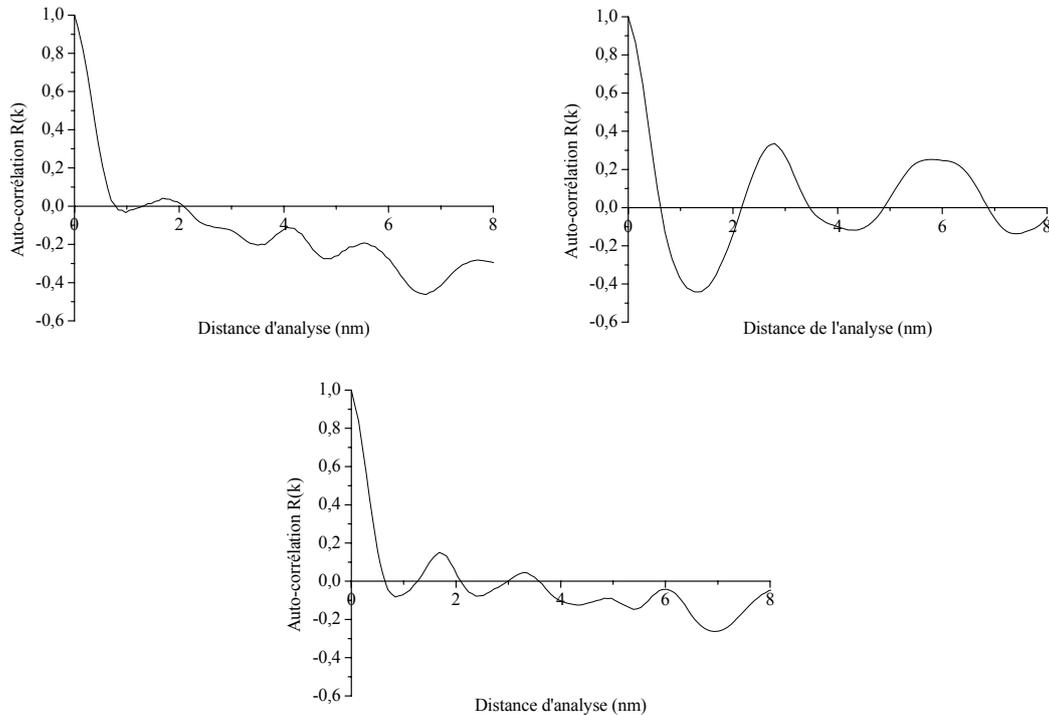


Figure 3.25 : Profils d'auto-corrélation du chrome dans l'alliage simulé vieilli 0,0215 sMC à 500°C.

Les valeurs de λ_{moy} que nous avons calculées à partir des profils d'auto-corrélation tracés à travers tout le volume simulé et pour différents temps de vieillissement, sont reportées sur le graphique de la figure 3.26. Bien que le temps de vieillissement de 0,0215sMC montre une grande dispersion de longueurs d'ondes, il apparaît clairement que λ_{moy} suit une loi puissance dont l'exposant vaut 0,16. Cette valeur est en accord avec les valeurs attendues dans le cas d'une décomposition spinodale. Cependant, il est à noter que nous avons déjà observé des exposants temporels compris entre 0,15 et 0,2 au cours de simulations Monte

Carlo dans des systèmes se décomposant clairement en suivant un régime de germination (ces résultats sont non publiés). Cet argument n'est donc pas décisif pour déterminer si le mode de décomposition est spinodal ou non

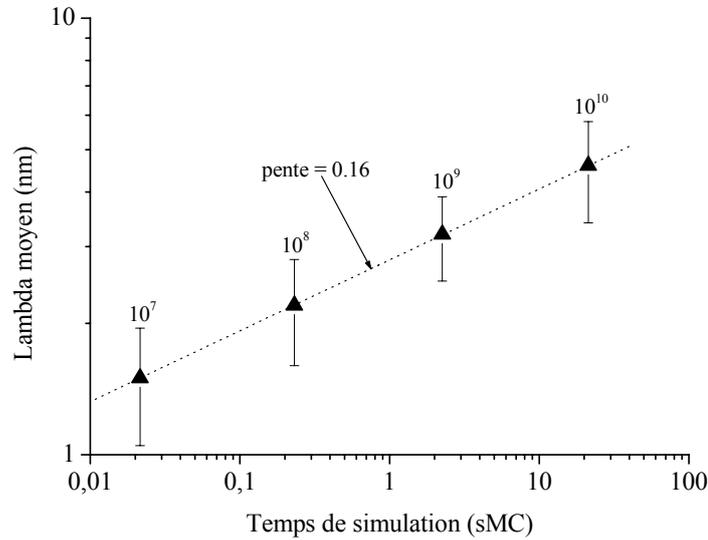


Figure 3.26 : Evolution temporelle de la longueur d'onde moyenne.

Evolution temporelle de la concentration en chrome de la phase α' :

Si le régime de décomposition observé ici est spinodal, la concentration en chrome de la phase α' ne doit pas atteindre sa valeur d'équilibre aux premiers temps de traitement thermique. Nous avons toutefois remarqué précédemment que le modèle a ses limites dans ce domaine, vérifions-le à nouveau ici.

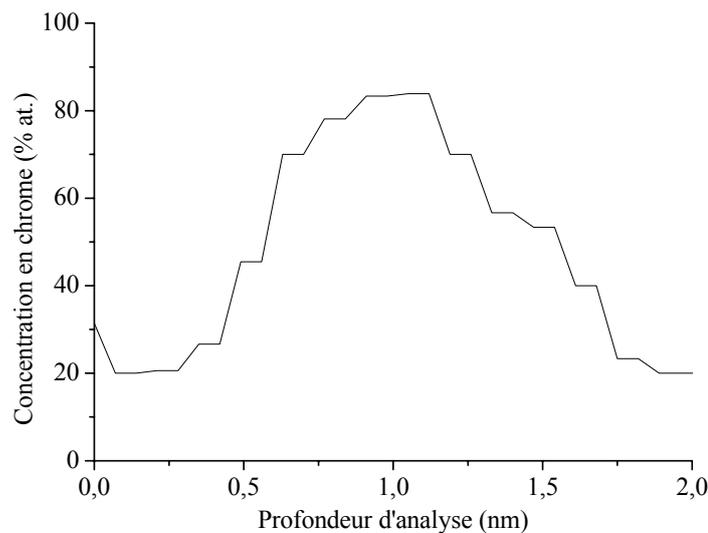


Figure 3.27 : Profil de concentration du chrome obtenu sur une microstructure simulée d'un alliage Fe- 30 % at. vieilli 0,0215 sMC (10^7 pas) à 500°C.

La mesure de la composition de la phase α' à $t=0,0215$ sMC (image 3D présentée figure 3.24-a) est obtenue, figure 3.27, à l'aide du profil de concentration. Ce profil est parfaitement représentatif de tous les profils qui ont été tracés dans le volume simulé.

La concentration en Cr au cœur de la phase α' atteint une valeur de 87% at. c'est à dire quasiment la valeur d'équilibre de la phase α' ($C_{\alpha'}^{eq} = 91$ % at.). Il apparaît clairement que même aux premiers stades de décomposition, certaines zones α' ont une concentration en chrome proche de la valeur d'équilibre de la phase α' . Une telle observation n'a jamais été faite dans des aciers.

Il est possible que la structure interconnectée observée ici relève plutôt de la percolation de précipités riches en Cr que d'un mode de décomposition spinodale. Ce travail nécessite une étude complémentaire plus approfondie avant de conclure quant à la possibilité ou non de simuler une décomposition spinodale telle qu'elle est observée dans les aciers.

3- Conclusion

L'étude de la cinétique de l'alliage Fe- 20 % at. Cr vieilli à 500°C montre que cet alliage se décompose selon un mode de germination non classique [CAH 58, CAH 59-a, CAH 59-b]. L'évolution du rayon moyen des précipités, de la fraction volumique et de la densité de précipités avec le temps de vieillissement permet de conclure que le régime de coalescence stationnaire n'est toujours pas atteint après 1067h.

Nous avons simulé la décomposition du système Fe-Cr à l'aide du modèle Monte Carlo cinétique et de potentiels EAM avec extension à deux bandes (s et d). Les simulations effectuées dans l'alliage Fe- 20 % at. Cr ne permettent pas de simuler l'enrichissement progressif de la phase α' observé expérimentalement. Une analyse plus approfondie est nécessaire avant de conclure quant à la possibilité de simuler la décomposition spinodale de l'alliage Fe-Cr comme elle est observée dans les alliages réels complexes. En effet, comme nous allons le voir maintenant, la ferrite des aciers duplex se décompose selon un mécanisme de décomposition spinodale répondant parfaitement aux critères de modèles connus. Ces aciers sont aussi le siège d'une fine précipitation de particules. La simulation Monte Carlo de ces deux mécanismes nécessite encore beaucoup de recherche.

La décomposition spinodale des aciers austéno-ferritiques peut être influencée par les paramètres extérieurs (joints de grain, taille des grains, ... etc). En effet, Brown [BRO 92] a évoqué la possibilité d'une influence du joint de grain ferrite/austénite sur l'évolution de la décomposition spinodale dans la ferrite. Ramanarayan et al. [RAM 04] ont réalisé une étude par la méthode de champ de phases, où ils travaillent justement sur l'influence du joint de grain sur la décomposition spinodale. Nous pensons donc qu'un travail de simulation avec le modèle du champ de phase permettrait de simuler la décomposition spinodale du système Fe-Cr en prenant en compte les paramètres extérieurs. L'addition d'une précipitation de fines particules ajoutera à la complexité du problème.

Bibliographie

- [AND 87] J.O. Andersson, B. Sundman, 87And2 CALPHAD, 11, 83 (1987).
- [BIN 74] K. Binder, D. Stauffer, Phys. Rev. Lett., 33, 1006 (1974).
- [BLA 01] D. Blavette, F. Vurpillot, P. Pareige, A. Menand, Ultramicroscopy, 89, 145 (2001).
- [BLE 92] F. Bley, Acta Metal. et Mater., 40, 1505 (1992).
- [BON 08a] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, Scripta Mater., 59, 1193 (2008).
- [BON 08b] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, Comp. Mater. Sc., 42, 107 (2008).
- [BON 09a] G. Bonny, R.C. Pasianot, L. Malerba, A. Caro, P. Olsson, M.Yu. Lavrentiev, J. Nucl. Mater., 385, 268 (2009).
- [BON 09b] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, D. Van Neck, Phys. Rev. B, 79, 104207 (2009).
- [BRO 90] J.E. Brown, Thèse de Doctorat, University of Oxford (1990).
- [CAH 58] J.W. Cahn and J.E. Hilliard, Journal of chemical physics, 28, 258 (1958).
- [CAH 59-a] J.W. Cahn, Journal of chemical physics, 30, 1121 (1959).
- [CAH59-b] J.W. Cahn and J.E. Hilliard, Journal of chemical physics, 31, 688 (1959).
- [CRA 71] J. Crangle and G. M. Goodman, Proc. R. Soc. L. A., 321, 477 (1971).
- [CHU 87] Chuang and all., 87And2 CALPHAD, 11, 57 (1987).
- [DAN 00] F. Danoix, P. Auger, Mater. Chara., 44, 177 (2000).
- [DIN 91] A.T. Dinsdale, 91Din, SGTE Data for Pure Elements, CALPHAD, 15, 317 (1991).
- [DUB 87] S.M. Dubiel, G. Inden, Z. Metallkde, 79, 544 (1987).
- [FUL 95] B. Fultz, L. Anthony, J.L. Robertson, R.M. Nicklow, S. Spooner, M. Mostoller, Phys. Rev. B, 52, 3280 (1995).
- [GRU 86] R. Grune, P. Haasen, J. de Phys., C2, 47, 259 (1986).
- [IIJ 88] Y. Iijima, K. Kimura, K. Hirano, Acta metall., 36, 2811 (1988).
- [JAQ 00] V. Jaquet, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de Paris (2000).

- [KAM 84] R. Kampmann, R. Wagner, dans : Decomposition of alloys: the early stages, de P. Haasen, V. Gerold, R. Wagner, MF Ashby, édité par Pergamon Press, Oxford, p 91 (1984).
- [KUW 85] H. Kuwano, transactions of Japan Institute of Metals, 26, 473 (1985).
- [LAN 75] J.S. Langer, M. Bar-on, H.D. Miller, Phys. Rev. A, 11, 1417 (1975).
- [LAN 80] J.S. Langer, A.J. Schwartz, Phys. Rev. A, 21, 948 (1980).
- [LEB 02] Y. Le Bouar, F. Soisson, Phys. Rev. B, 65, 094103 (2002).
- [LIF 61] M. Lifshitz and V.V. Slyosov, J. Phys. Chem. Solids, 19, 35 (1961).
- [MAR 87] M. Marder, Phys. Rev. Lett., 55, 2953 (1987).
- [MIL 88] A. Milehev, D.W. Heermann and K. Binder, Acta Metall., 36, 377(1988).
- [MIL 95] M.K. Miller, J.M. Hyde, M.G. Hetherington, A. Cerezo, G.D.W. Smith, C.M. Elliott, Acta Metall. and Mater., 43, 3385 (1995).
- [MIR 84] I. Mirebeau, M. Hennion, G. Parette, Phys. Rev. Lett., 53, 687 (1984).
- [NOV 09] S. Novy, C. Pareige, P. Pareige, J. Nucl. Mater., 384, 96 (2009).
- [OLS 05] P. Olsson, J. Wallenius, C. Domain, K. Norlund, L. Malerba, Phys. Rev. B, 72, 214119 (2005).
- [OLS 06] P. Olsson, I. Abrikosov, J. Wallenius, Phys. Rev. B, 73, 104416 (2006).
- [OLS 07] P. Olsson, C. Domain, J. Wallenius, Phys. Rev. B, 75, 014110 (2007).
- [RAM 04] H. Ramanarayan, T. A. Abinandanan, Acta Mater., 52, 921 (2004).
- [ROB 04] J.D. Robson, Acta Mater., 52, 4669 (2004).
- [RUC 76] L. Ruch, Djordijije R. Sain, Helen L. Yeh and L. A. Girifalco, J. Phys. Chem. Solids, 37, 649 (1976).
- [SAU 98] N. Saunders, A.P. Miodownik, CALPHAD Calculation of Phase Diagrams A Comprehensive Guide, Pergamon Press, Oxford, 1998.
- [VOO 84] P.W. Voohrees, M.E. Glicksman, Acta metall., 11, 2001 (1984).
- [WAG 61] C. Wagner, Z. Elektrochem., 65, 581 (1961).

Chapitre 4

Les aciers industriels : Vieillissement des aciers duplex

L'étude des coudes moulés provenant du circuit primaire de refroidissement des centrales nucléaires (REP) est importante afin de comprendre l'évolution de leurs propriétés mécaniques lors d'utilisations pendant des durées importantes. Les propriétés requises pour les matériaux constituant ces coudes sont : une bonne résistance à la rupture par choc (résilience), une bonne résistance aux agressions de son environnement et que ces deux propriétés ne s'altèrent pas pendant plusieurs dizaines d'années. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques répondent à ce cahier des charges. Toutefois, de nombreuses études [DAN 91, DAN 00, MIL 95] ont montré que la phase ferritique de ces aciers, dont la teneur en chrome est supérieure à 12 %, est sujette à une fragilisation. Elle est provoquée par la décomposition de la solution solide homogène en deux phases α (riche en fer) et α' (riche en chrome), voir chapitre 1. L'étude des aciers inoxydables austéno-ferritiques est donc indispensable afin d'évaluer la durée de vie des coudes moulés.

Ce chapitre est composé de 4 parties. Dans la première partie, les aciers duplex inoxydables austéno-ferritiques sont présentés et les résultats des études antérieures réalisées sur ces aciers ou aciers semblables sont rappelés. Cette partie permettra de clairement présenter les objectifs de ce chapitre. La seconde partie est consacrée à l'étude d'une cinétique de décomposition de la ferrite dans deux aciers austéno-ferritique vieillis en laboratoire et d'un acier vieilli sur site. La comparaison des résultats permettra de conclure quant à la pertinence de la représentativité des vieillissements sur site. La troisième partie consiste à étudier l'influence de la provenance de l'acier (fondeur) sur son vieillissement. Dans la dernière partie, les effets de « re-vieillissements » à 350°C et à 400°C sont analysés puis discutés.

1- Fragilisation des aciers du circuit primaire

1-1- Aciers austéno-ferritiques

Les matériaux présents dans une centrale nucléaire de type Réacteur à Eau Pressurisée (REP) sont soumis à des conditions rigoureuses (flux de neutrons, milieux corrosifs, températures élevées, pression importante). Dans ce travail, les matériaux étudiés sont les aciers utilisés dans le circuit primaire de refroidissement des centrales nucléaires REP (figure 4.1), et plus particulièrement les coudes moulés de ce circuit (figure 4.2).

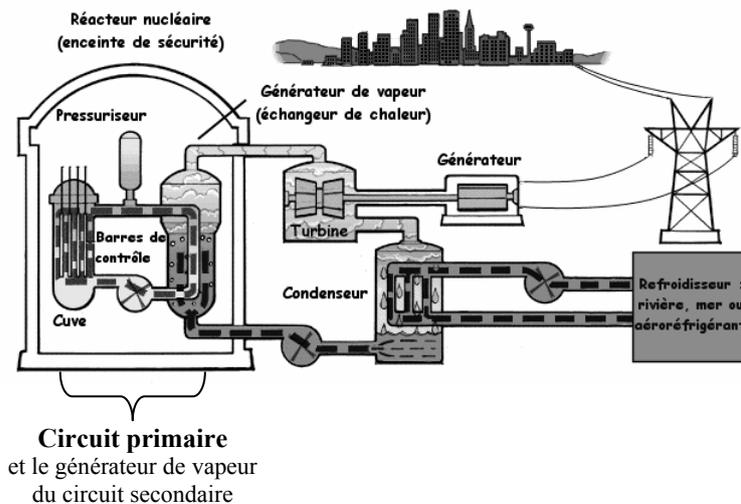


Figure 4.1 : Schéma de principe d'une centrale nucléaire à eau pressurisée.

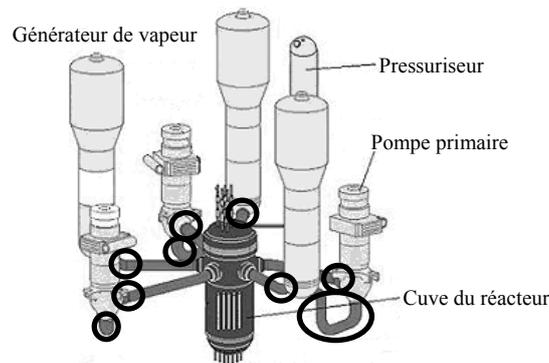


Figure 4.2 : Circuit primaire d'une centrale nucléaire à eau pressurisée.
Cercle noir : Localisation des coudes moulés.

Les matériaux du circuit primaire, contrairement à ceux de la cuve du réacteur, ne sont pas soumis à un flux de neutrons. Ces matériaux permettent le transport du fluide caloporteur du cœur du réacteur vers l'échangeur (figure 4.2). Le fluide dans ce circuit est de l'eau sous pression (155 bars) dont la température varie de 323°C (coté réacteur) dans les branches chaudes et à 285°C (coté échangeur) dans les branches froides.

Les propriétés requises pour les matériaux constituant le circuit primaire sont donc une bonne résilience afin d'éviter les ruptures, une bonne résistance à la corrosion et une bonne tenue en température. De plus, la garantie de ces propriétés dans le temps (plusieurs dizaines d'années) est importante même si cette propriété n'est pas rédhibitoire.

Les aciers inoxydables austénitiques répondent parfaitement à ces conditions. Ils sont inoxydables et conservent leurs propriétés mécaniques durant de longs maintiens entre 300°C et 500°C. Ils sont utilisés aujourd'hui, entre autre, dans la conception des tuyaux droits et autres pièces de forme « simple » dans les circuits primaires.

En revanche, pour des pièces de forme plus complexe (coudes, volutes de pompes primaires, robinets et piquages) ces aciers sont moins adaptés. En effet, ces pièces sont mises en forme par forgeage et les nuances austénitiques se prêtent mal à cet exercice. Afin de palier cette difficulté, le procédé de moulage a été utilisé pour la fabrication de pièces à géométries plus complexes. Toutefois, la réalisation de pièces moulées en acier austénitique se heurte à la difficulté des défauts de fonderie, en particulier la formation de criques lors de la solidification.

Ces défauts peuvent être évités si l'acier contient de la ferrite. Les coudes, volutes de pompes primaires, robinets et piquages sont donc moulés en acier biphasé austéno-ferritique, autrement appelé acier duplex.

EDF, dans la conception des circuits primaires, a choisi deux nuances d'acier austéno-ferritique dont les compositions sont reportées dans le tableau 4.1. Les aciers étudiés dans ce travail sont des aciers avec molybdène (ligne grisée dans le tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Composition chimique (% at.) des aciers austéno-ferritiques utilisés.
En grisé, les aciers avec molybdène.

C	Cr	Ni	Si	Mo	Mn	Fe
< 0,2	19 à 20	8 à 11	< 3	-	< 1,5	balance
< 0,2	18 à 21	9 à 12	< 3	1,1 à 1,3	< 1,5	balance

Selon les conditions de coulée et les proportions d'éléments d'alliage, l'acier duplex contient de 5 à 30 % volumique de ferrite. Les micrographies, figure 4.3, montrent la répartition en « îlot » de la ferrite au sein de l'austénite.

Avec « l'ajout » de ferrite dans les aciers austénitiques, un problème majeur est à considérer : la fragilisation de l'acier par décomposition de la ferrite.

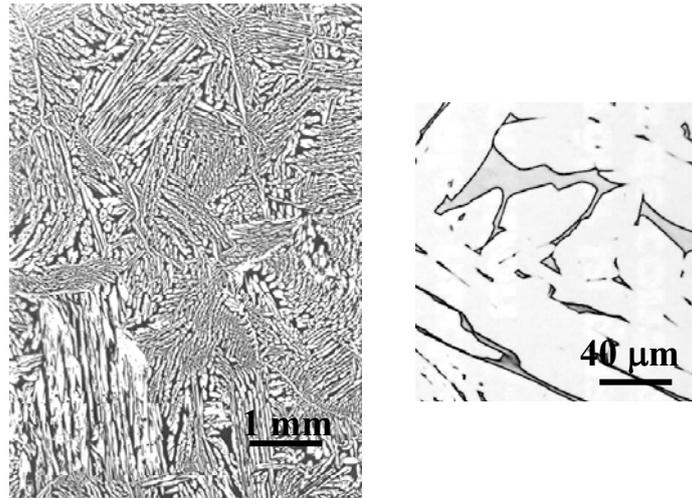


Figure 4.3 : Microstructures optiques présentant la répartition de la ferrite dans l'austénite, réalisées au département Matériaux et Mécanique des Composants de EDF.
Phases ferritiques : zones sombres.
Phases austénitiques : zones claires.

1-2- Fragilisation des aciers austéno-ferritiques :

La décomposition de la ferrite d'un acier austéno-ferritique entraîne sa fragilisation. Elle se traduit par un durcissement et une baisse de la résilience. La figure 4.4 présente l'évolution de la résilience (KCV à 320°C et KCU à 20°C) et de la dureté Vickers (HV 30) d'un acier austéno-ferritique vieilli à 325°C. Cette figure illustre parfaitement l'effet de la précipitation du chrome sur les propriétés des matériaux.

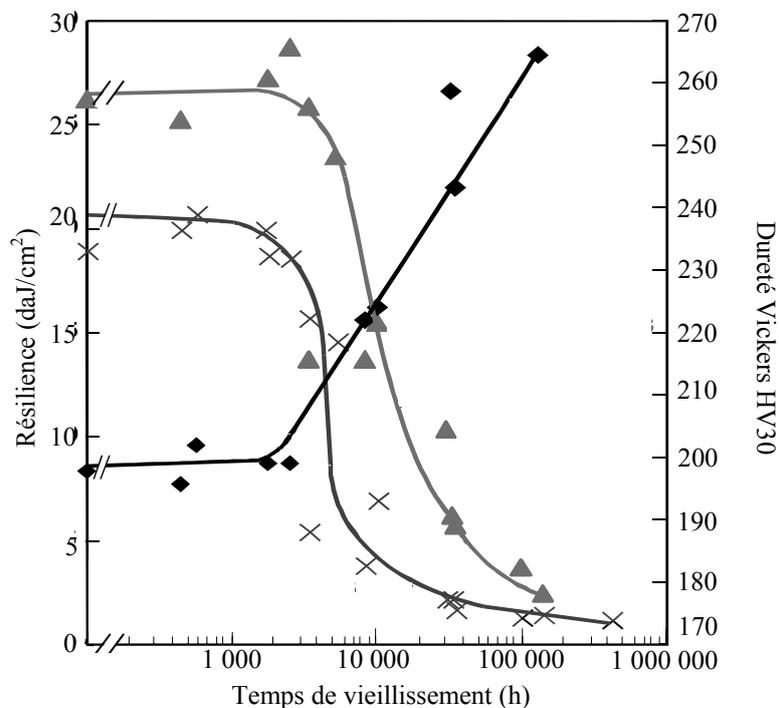


Figure 4.4 : Cinétique d'évolution de la résilience et de la dureté Vickers HV30 pour un acier austéno-ferritique vieilli à 325°C (D'après Verhaeghe [VER 92]) :
▲ résilience KCV à 320°C ; × résilience KCU à 20°C ; ◆ dureté Vickers HV30.

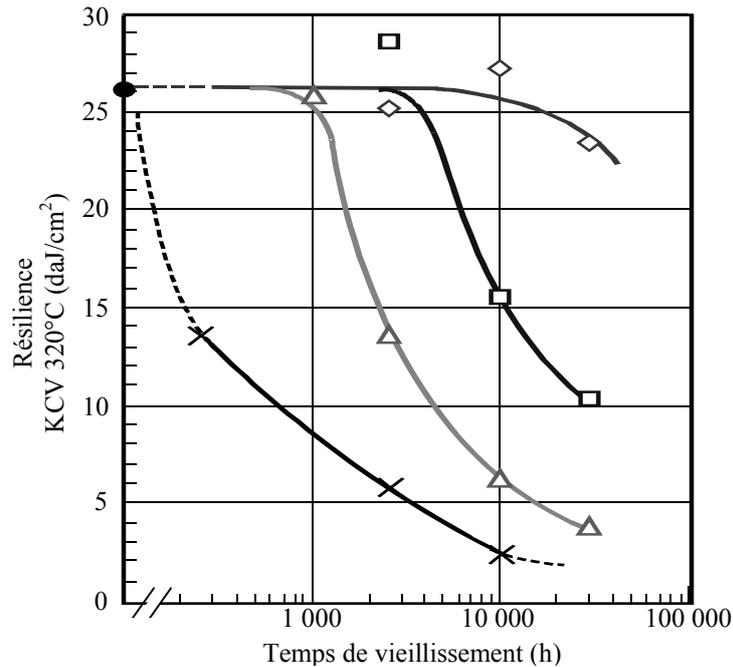


Figure 4.5 : Cinétique d'évolution de la résilience à 320°C pour un acier austéno-ferritique à différentes températures :
 × à 400°C ; Δ à 350°C ; □ à 300°C ; ◇ à 285°C ; ● non vieilli.
 D'après Auger [AUG 90]

L'enjeu de EDF est de prévoir le comportement mécanique des aciers austéno-ferritiques lors de maintien en température de longue durée. Certaines études ont permis de montrer que l'évolution des propriétés mécaniques dépendait de la température du maintien. Sur la figure 4.5, il a été reporté la cinétique de perte de résilience d'un acier austéno-ferritique réalisée à différentes températures de maintien. Il est clairement visible que la perte de résilience est plus rapide quand la température de maintien est 400°C. Cette constatation laisse supposer que le phénomène responsable de la fragilisation est thermiquement activé. EDF utilise cette information afin de prévoir les propriétés mécaniques de ces aciers à long terme. Nous reviendrons sur ce point dans la seconde partie de ce chapitre.

1-3- Etudes préalables

Il a été clairement identifié que l'évolution des propriétés mécaniques de ces aciers est due à la décomposition de la ferrite. Des études antérieures ont été réalisées afin de relier directement la fragilisation à l'évolution de la microstructure.

Au cours des années 90, plusieurs études ont été menées afin de comprendre les mécanismes de décomposition de la ferrite des aciers austéno-ferritiques. En particulier, deux thèses menées conjointement entre EDF et le laboratoire de Rouen (GPM) (thèses de Danoix

[DAN 91] et de Hedin [HED 98]). D'autres laboratoires à travers le monde se sont également intéressés à ce problème [BRO 90, HYD 95, MIL 95]. Avant de présenter l'originalité du présent travail de thèse sur les aciers austéno-ferritiques, présentons tout d'abord les principaux résultats de ces différentes études.

a) Décomposition spinodale :

Des études de la cinétique de décomposition spinodale α/α' ont été réalisées sur divers échantillons et montrent toutes le même comportement [DAN 00]. Lors d'un maintien isotherme, une évolution de la microstructure de la ferrite est observée. Les caractéristiques principales de la transformation de la microstructure sont sa longueur d'onde et son amplitude de concentration (voir chapitre 2). Ces deux paramètres permettent de suivre la cinétique de transformation de phases de façon précise et de les relier aux propriétés mécaniques (souvent la dureté de la ferrite).

Au cours des premiers temps de vieillissement, les longueurs d'ondes associées aux fluctuations de concentrations sont inférieures à 5 nm. Cet état correspond à un long vieillissement à 300°C, à un vieillissement de 2500 heures à 350°C (tableau 4.2) ou à un vieillissement de 25 heures à 400°C. Si le vieillissement persiste, ces longueurs d'ondes augmentent progressivement.

Tableau 4.2 : Caractéristiques de la microstructure ferritique dans un alliage austéno-ferritique à hautes teneurs en carbone et molybdène (référence CF8M) vieilli à 350°C [DAN 00].

Conditions	λ (nm)	ΔC (%)	V	HV _{0,05}
Non vieilli	-	-	0.02	304
1000 h.	4	8.7	0.31	435
2500 h.	5.5	12.6	0.51	553
10000 h.	7	15.6	0.67	640
30000 h.	8	17.4	0.87	716
100000h.	9	18	0.85	730

Le tableau 4.2, ci-dessous donne l'évolution de la longueur d'onde mesurée en fonction du temps dans un acier austéno-ferritique à hautes teneurs en carbone et molybdène (référence CF8M) vieilli à 350°C [DAN 00]. Les valeurs de l'amplitude de fluctuation de composition associées à la décomposition du système sont également reportées ainsi que le paramètre V et la dureté de la ferrite. Le paramètre V [BLA 88, AUG 88], est une mesure statistique de l'écart existant entre une distribution de fréquences expérimentale et la distribution aléatoire centrée sur la même moyenne (composition nominale de l'alliage). Ce paramètre (qui est

détaillé dans le chapitre 2) est lié à l'écart de concentration entre les phases α et α' et dépend de la fraction volumique. V est donc une variation qui par abus de langage est souvent notée paramètre.

Les graphiques ci-dessous (figure 4.6) donnent l'évolution de ces paramètres en fonction du logarithme du temps. Ces graphiques révèlent clairement l'augmentation de l'amplitude de concentration ΔC avec le temps de vieillissement ainsi que l'évolution temporelle de la longueur d'onde suivant une loi puissance d'exposant 0,17 caractéristique d'une décomposition spinodale. Ils révèlent également l'existence d'une relation linéaire entre la microdureté et le paramètre V . Ces relations sont validées uniquement pour les temps de vieillissement inférieurs à 100 000h.

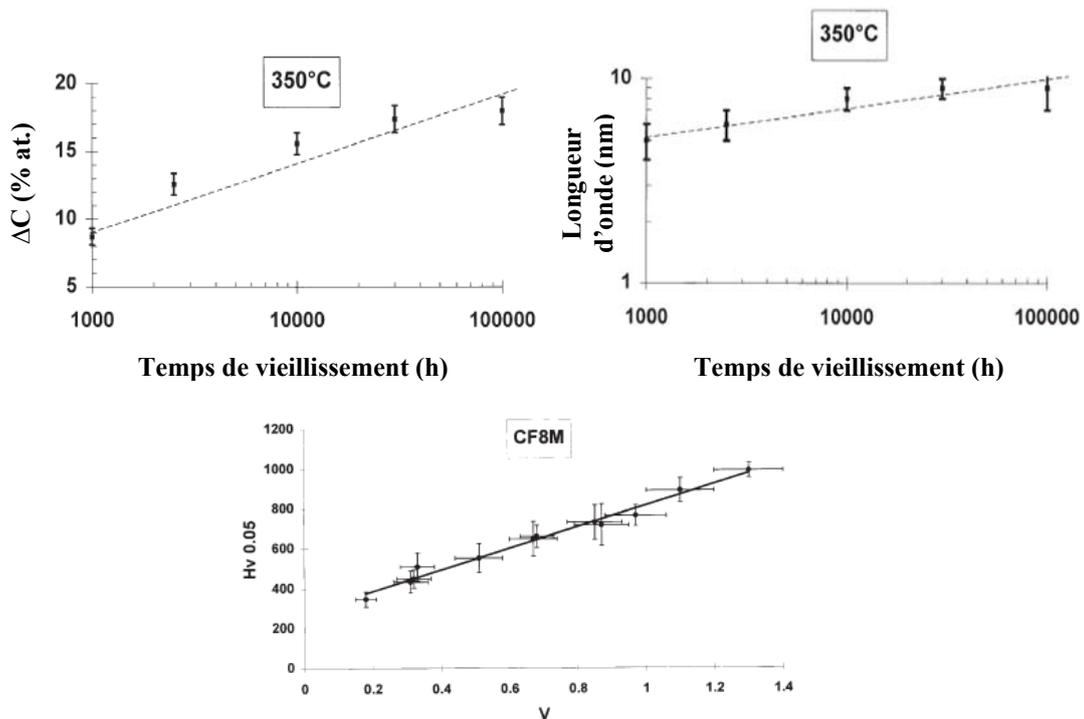


Figure 4.6 : Evolution dans le temps de l'amplitude de concentration et de la longueur d'onde. Evolution de la dureté en fonction du paramètre V pour un acier CF8M vieilli à 350°C [DAN 00].

b) Phase G :

Dans certaines nuances d'aciers austéno-ferritiques, une phase intermétallique peut se former dans la ferrite aux températures d'usages reportées précédemment. Cette phase, identifiée comme la phase « G » par MET (Microscope Electronique à Transmission) et plus particulièrement par des études en diffraction et en champ sombre [BON 90], est de structure cubique à faces centrées. Elle est surtout enrichie en Ni, Si, et appauvrie en Cr et en Fe. En

effet, de précédents travaux l'ont identifiée comme un siliciure [BEN 85] dans lequel on peut retrouver tous les éléments d'alliage de l'acier, en particulier le nickel. La stœchiométrie de cette phase est rapportée comme étant : $Ni_{16}Si_7Ti_6$ (55%Ni-24%Si-21%Ti) [VIT 87]. Elle est toutefois souvent observée avec des compositions variables, où le Cr et le Mn se substituent au Ti et le Fe et Mo se substituent au Ni.

La présence et la fraction volumique précipitée de cette phase dépendent de la composition nominale de l'acier et plus particulièrement de la ferrite. Les éléments les plus influents quand à son apparition, sont le nickel et le molybdène [DAN 92]. En effet, les nuances d'aciers chargées en molybdène sont le siège de cette précipitation. La présence de molybdène dans la phase « G » laisse supposer un rôle important de cet élément dans son mécanisme de formation. Cette phase germe préférentiellement sur les lignes de dislocations dans les aciers faiblement chargés en molybdène. Elle est répartie de façon plus homogène dans les aciers au molybdène. Enfin, ni l'évolution de sa composition au cours du vieillissement, ni l'évolution de son diamètre, ne suivent une loi classique de germination-croissance. Dans les travaux de Danoix [DAN 00], une évolution en $t^{0,15}$ est observée, étrangement ressemblante à la loi d'évolution de la décomposition spinodale α et α' .

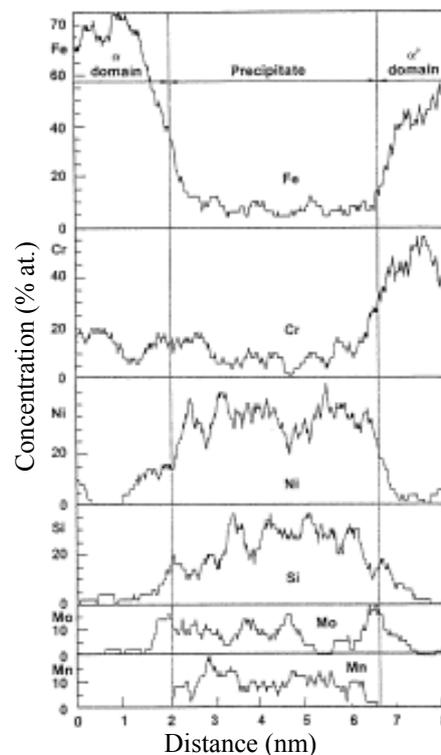


Figure 4.7 : Profil de concentration à travers une phase G, analyse réalisé sur un acier austéno-ferritique vieilli 30 000 h à 400°C. D'après Auger et al. [AUG 90].

Une autre particularité de cette phase est sa localisation aux interfaces des phases α et α' [AUG 90] (figure 4.7). Ceci tend à indiquer que la précipitation de cette phase « G » et la décomposition α et α' sont étroitement liées. Le rejet du silicium de la phase α et le rejet du nickel de la phase α' doivent faciliter la formation de la phase « G » enrichie en ces deux éléments.

Le rôle de la phase « G » est encore aujourd'hui une question sans franche réponse. En effet, la précipitation de la phase « G » étant étroitement liée à la décomposition α et α' , il est complexe de décorrélérer les deux effets en terme d'influence sur la dureté de la ferrite par exemple. Sur ce dernier point, les avis diffèrent selon les auteurs dans la littérature.

c) Objectifs du travail sur les aciers duplex :

Les résultats présentés dans les parties suivantes de ce chapitre concernent l'étude d'aciers austéno-ferritiques vieillis à différentes températures, sur site ou en laboratoire et issus de différents fondeurs. L'étude de ces différents matériaux doit permettre d'apporter des informations ou réponses à plusieurs questions :

1) Si comme nous l'avons vu précédemment, le mécanisme de décomposition de la ferrite de ces matériaux est assez bien décrit, l'implication de chaque mode de décomposition (spinodale α/α' ou phase « G »), sur les propriétés mécanique, en particulier ici la microdureté de la ferrite, est encore mal comprise. Dans ce travail, les résultats de la caractérisation de la microstructure de lingots, représentatifs du composant, vieillis en laboratoire pour des durées de vieillissement jusqu'à 200 000 heures à 350°C, sont présentés. La comparaison des paramètres représentatifs des phases α/α' et phase « G » ainsi que la dureté de la ferrite permettra de donner une conclusion définitive sur l'impact de chaque phase.

Par ailleurs, les microstructures et leur évolution dans le temps étant également étudiées pour différentes températures, celles-ci seront comparées aux microstructures observées sur des matériaux vieillis sur site. La représentativité des vieillissements en laboratoire sera donc discutée.

2) La comparaison des microstructures de deux aciers issus de deux fondeurs est importante. En effet, toutes choses étant égales par ailleurs (temps de service, fraction volumique de ferrite et chrome équivalent sont identiques), les deux matériaux étudiés ici

présentent des propriétés mécaniques différentes après vieillissement sur site. L'origine de cet écart et par conséquent l'influence du fondeur seront discutées selon les microstructures observées

3) L'influence d'un traitement thermique supplémentaire sur la microstructure d'échantillons issus de pièces déposées sera le dernier point abordé. Ces traitements, appelés « re-vieillissements » ont été effectués à des températures de 350°C ou 400°C. Leur influence sur le vieillissement des matériaux déposés sera discutée.

2- Cinétique de vieillissement d'aciers duplex

Un moyen d'anticiper et de prévoir l'évolution des microstructures des matériaux et donc d'anticiper également l'évolution de leurs propriétés est d'accélérer leurs vieillissements en laboratoire, à des températures légèrement supérieures à celles des températures de service.

La prévision du comportement mécanique des coudes moulés est obtenue à l'aide de tests réalisés sur des lingots provenant de la même coulée que les coudes étudiés. Ces lingots sont vieillis en laboratoire à 325°C (température de la branche chaude du circuit primaire) ou à plus haute température (350°C, 400°C).

Dans cette partie, trois questions sont abordées :

- i) Peut-on dissocier la part de la phase de type « G » de la part de la structure interconnectée α/α' sur les propriétés de dureté de la ferrite vieillie ?
- ii) L'équivalence temps-température permettant de prévoir le vieillissement à long terme à 325°C à l'aide d'un vieillissement plus court et à plus haute température est-elle toujours valide aux très longs temps de vieillissement ?
- iii) Le vieillissement des lingots moulés en laboratoire est-il représentatif du vieillissement sur site ?

Afin d'apporter des éléments de réponses à ces questions, des échantillons issus de lingots vieillis de 2 500 h à 200 000 h, à deux températures (350°C et 325°C), ont été étudiés. La microstructure de 6 échantillons, dont les caractéristiques sont données ci-après, ont été étudiées :

- 4 échantillons vieillis à 350°C pour des durées de 2 500, 10 000, 30 000 et 72 000 heures. Dans la suite du document ces échantillons seront notés L350/2,

L350/10, L350/30 et L350/72 (L fera référence à lingot, 350 à la température de vieillissement et le dernier chiffre à la durée du traitement en kilo-heure).

- Un échantillon vieilli à 350°C pendant 200 000 heures. Cet échantillon est issu d'un lingot différent des échantillons décrits ci-dessus (coulée différente mais issue du même fondeur). Il présente quelques caractéristiques différentes, avec en particulier une fraction volumique de ferrite plus faible. Nous le noterons L'350/200.
- Un échantillon vieilli à 325°C pendant 72 000 h que nous noterons L325/72.
- Les microstructures de ces échantillons seront comparées à la microstructure d'un échantillon issu d'un coude moulé vieilli sur site. Cet échantillon sera noté CM323/160 en relation avec sa provenance (coude moulé vieilli sur site à 323°C pendant 163 219 h).

Il est à noter que l'ensemble des échantillons des lingots L ou coude moulé CM, sont tous issus de la même coulée. Le lingot L', quant à lui, est issu d'une coulée différente. Les principales caractéristiques de ces échantillons sont rassemblées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Caractéristiques des échantillons

Acier	L350/2	L350/10	L350/30	L350/72	L'350/200	L325/72	CM323/160
Temps de vieillissement (h)	2 500	10 000	30 000	72 000	200 000	72 000	163 219
Température (°C)	350	350	350	350	350	325	323
Fraction volumique de ferrite* (%)	30	30	30	30	19	30	30
Chrome équivalent** (% massique)	24,7	24,7	24,7	24,7	23,9	24,7	24,5
Dureté Vickers de la ferrite HV 0,05	540	658	710	720	774	679	681
Résilience KCU à 20°C (daJ/cm ²)	2,4	1,7	1,5	/	4,1	1,65	1,5
Résilience KCV à 320°C (daJ/cm ²)	7,8	3,9	2,1	2,1	7,2	2,7	3

* Fraction volumique de ferrite déterminée par mesure au ferritscope.

** La teneur en chrome équivalent est la somme des teneurs en chrome, silicium et molybdène.

Les différents échantillons provenant de la même coulée possèdent la même teneur en chrome équivalent et la même fraction volumique de ferrite. Le chrome équivalent est défini comme la somme des concentrations des éléments Cr, Si et Mo. Il a été observé [CAT 90] que

plus cette valeur est élevée plus l'acier devient fragile rapidement. Il est donc d'usage de mesurer cette valeur afin de choisir les coudes moulés à surveiller en priorité.

Remarque : Les mesures de la dureté du lingot vieilli à 350°C, montrent clairement un accroissement de celle-ci en fonction du temps. Ce durcissement et son accroissement, liés à la transformation de la phase ferritique, entraîne une fragilisation de l'acier. Ceci est confirmé par la diminution dans le temps des valeurs de la résilience. On ne tiendra pas compte dans ce commentaire des valeurs obtenues pour l'échantillon L'350/200 provenant d'un lingot différent. En effet, pour cet échantillon une hausse de la résilience est observée. Nous reviendrons sur ce point dans la dernière partie de ce rapport (page 180).

2-1- Etude des échantillons vieillis en laboratoire à 350°C

La concentration (% at.) des différentes espèces chimiques rencontrées dans la ferrite sont reportées dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Composition chimique de la ferrite des échantillons vieillis à 350°C
La composition nominale de l'acier est reportée pour comparaison

	L350/2	L350/10	L350/30	L350/72	Composition nominale Echantillon L350	L'350/200	Composition nominale Echantillon L'350
	% at.	% at.	% at.				
Si	2,59 ± 0,04	2,57 ± 0,03	2,51 ± 0,02	2,37 ± 0,04	2,20	2,62 ± 0,04	2,19
C	[0]*	[0]*	[0]*	[0]*	0,15	0,02 ± 0,01	0,15
Al	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,09 ± 0,01	/	0,03 ± 0,01	/
P	0,14 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,08 ± 0,01	/	0,11 ± 0,01	0,06
Cr	27,38 ± 0,12	27,35 ± 0,08	27,46 ± 0,07	27,26 ± 0,12	22,27	27,51 ± 0,11	21,29
Fe	61,64 ± 0,12	61,54 ± 0,09	61,55 ± 0,08	61,89 ± 0,13	63,88	60,81 ± 0,12	62,95
Mn	0,54 ± 0,02	0,58 ± 0,01	0,55 ± 0,01	0,55 ± 0,02	0,66	0,70 ± 0,02	0,81
Ni	5,42 ± 0,06	5,50 ± 0,04	5,47 ± 0,04	5,53 ± 0,06	9,20	5,48 ± 0,06	10,97
Mo	2,09 ± 0,04	2,15 ± 0,03	2,14 ± 0,02	2,05 ± 0,04	1,49	2,57 ± 0,04	1,43
N	N.D.**	N.D.**	N.D.**	N.D.**	0,15	N.D.**	0,15
V	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	/	0,04 ± 0,01	/
Co	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	/	0,06 ± 0,01	/
Cu	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01	/	0,05 ± 0,01	/
As	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	/	0,01 ± 0,01	/

*[0] : Non détecté.

**N.D. : Non Détectable par la sonde atomique.

La présence d'impuretés (V, Co, Cu et As), dont les teneurs varient de 100 à 700 ppm, est observée. La teneur en carbone dans les lingots L350 est quant à elle inférieure au seuil de

détection de l'instrument, c'est-à-dire inférieure au bruit de fond : 50 ppm. On notera la présence de 200 ppm de carbone dans la ferrite du lingot L' vieilli 200 000h. L'homogénéité chimique des compositions d'un échantillon à un autre, pour la série L350, est cohérente avec la provenance d'une coulée unique. L'enrichissement en Cr et l'appauvrissement en Ni, par rapport à la composition nominale, confirment la nature ferritique de la phase analysée.

La figure 4.8, issue de l'analyse de l'échantillon L350/72, montre la distribution des espèces chimiques majoritaires, c'est-à-dire les espèces présentant une concentration moyenne dans la ferrite supérieure à 0,5 % at.

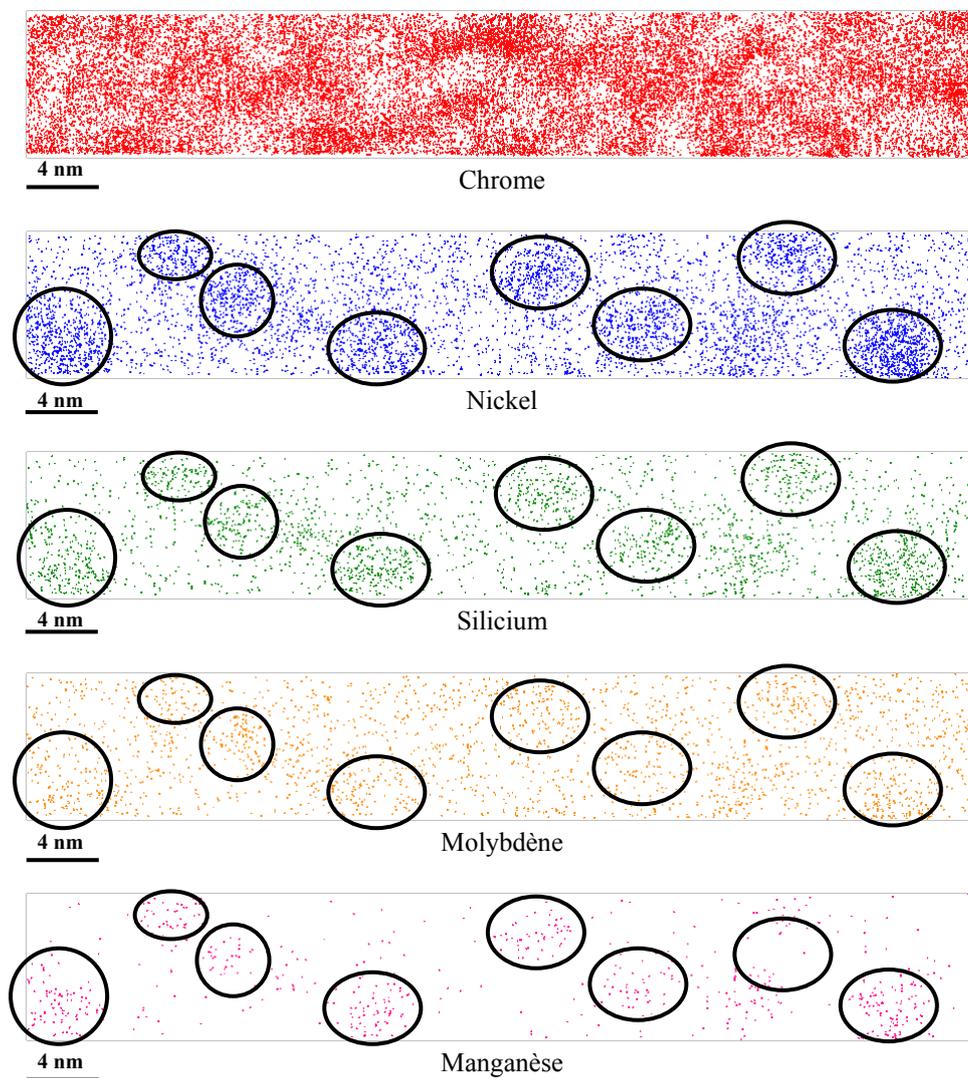


Figure 4.8 : Distribution des espèces chimiques majoritaire dans la ferrite de l'échantillon L350/72. Chaque image est associée à une espèce chimique observée dans un volume de $8 \times 8 \times 50 \text{ nm}^3$

Le volume de $8 \times 8 \times 50 \text{ nm}^3$ permet d'observer clairement les fluctuations de concentrations des différentes espèces. L'interconnexion de zones riches et de zones pauvres

en chrome est caractéristique du mode de décomposition spinodale de la ferrite initiale. La cartographie du nickel indique la présence et la localisation de particules. Celles-ci sont enrichies en nickel, silicium, molybdène et manganèse. Les 5 échantillons (L350 et L'350) vieillis à 350°C présentent une structure similaire dont les caractéristiques évoluent avec le temps. Ces évolutions sont décrites dans les paragraphes suivants.

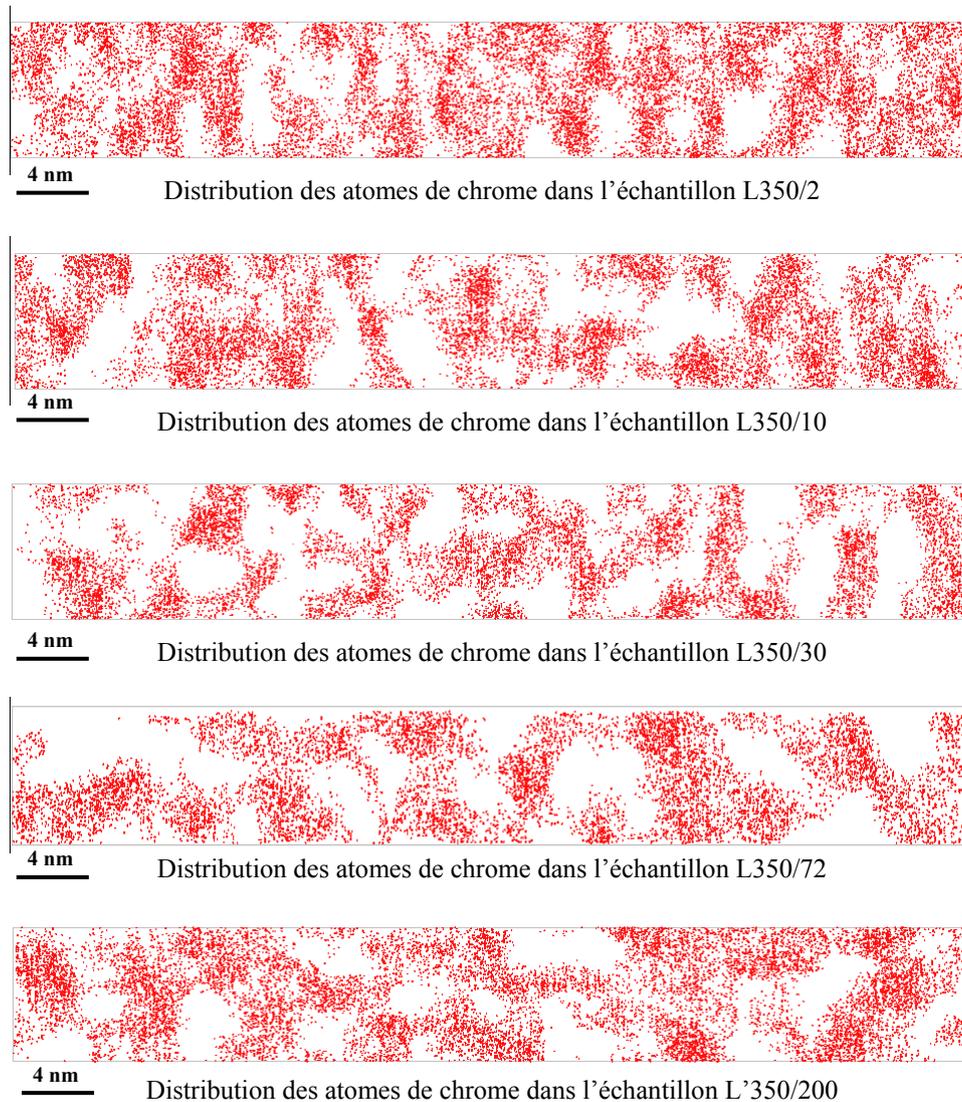


Figure 4.9 : Distribution des atomes de chrome dans les échantillons L350 et L'350.
Seules les régions où la concentration en chrome est supérieure à 30 % at. sont représentées.
Les volumes sont tous identiques et égaux à $8 \times 8 \times 50 \text{ nm}^3$.

La figure 4.9 montre la distribution des atomes de chrome pour les cinq temps de vieillissement. La distribution spatiale de cette espèce chimique illustre clairement la microstructure associée au mode de décomposition spinodale. La figure 4.10 montre quant à elle la distribution des atomes de nickel. La distribution du nickel est caractéristique de la présence d'une fine précipitation de type G. Les différents volumes représentés sont tous

égaux à $8 \times 8 \times 50 \text{ nm}^3$. Seules sont indiquées les régions où les concentrations locales en chrome et nickel sont respectivement supérieures à 30 % at. et 10 % at.

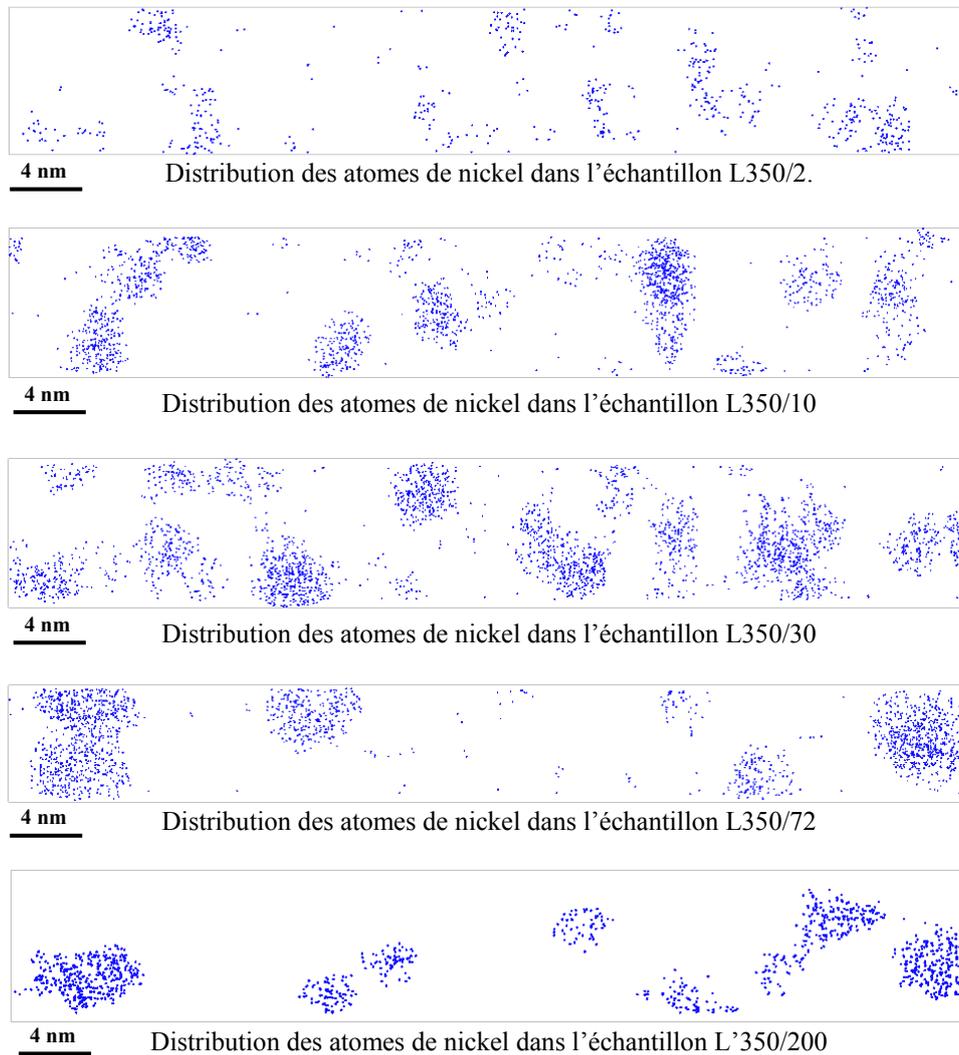


Figure 4.10 : Distribution des atomes de nickel dans les échantillons L350 et L'350. Seules les régions où la concentration en nickel est supérieure à 10%at. sont représentées. Les volumes sont tous identiques et égaux à $8 \times 8 \times 50 \text{ nm}^3$.

Les caractéristiques de cette microstructure (phase α/α' et précipitation de type G) sont données par la suite. Un lien entre la microstructure et la microdureté est ensuite discuté.

a) Caractérisation des phases α/α' :

La mesure de la composition des phases α et α' nécessite dans un premier temps leur localisation dans les volumes analysés. Elle est obtenue simplement en éliminant, lors du traitement des données, tous les atomes qui ne correspondent pas à ces phases (partie 1-4-c du chapitre 2). L'appartenance ou non d'atomes à l'une ou l'autre des phases est fixée par une

valeur seuil de concentration. Si la concentration locale (autour d'un atome, volume de $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$) est supérieure ou inférieure à un seuil fixé alors l'atome appartient ou n'appartient pas à la phase testée.

La difficulté réside ici dans le choix des seuils. Ils doivent permettre la localisation de la phase α et ignorer (éliminer) la phase α' et les particules de solutés de type G. Dans le cas des échantillons analysés ici, seules seront représentatives de la phase α , les régions de l'espace où la concentration en fer sera supérieure à 62 % at. et les concentrations en chrome, nickel, silicium, manganèse et molybdène seront respectivement inférieures à 27 % at., 15 % at. 8 % at., 4 % at. et 4 % at..

De la même manière, la phase α' sera localisée selon les seuils suivants : plus de 27 % at. Cr, moins de 62 % at. Fe, moins de 15 % at. Ni, moins de 8 % at. Si, moins de 4 % at. Mn et moins de 4 % at. Mo.

Les compositions moyennes des phases α et α' sont données dans les tableaux 4.5 et 4.6.

Tableau 4.5 : Composition moyenne de la phase α dans les différents échantillons vieillis à 350°C.

	L350/2	L350/10	L350/30	L350/72	L'350/200
	% at.				
C	[0]*	[0]*	[0]*	[0]*	0,02± 0,01
Si	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Cr	19,1 ± 0,2	18,4 ± 0,2	16,4 ± 0,1	16,4 ± 0,2	15,1 ± 0,2
Mo	2,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1
Mn	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Ni	4,4 ± 0,1	4,0 ± 0,1	4,5 ± 0,1	3,9 ± 0,1	3,6 ± 0,1
Fe	72,4 ± 0,3	73,6 ± 0,2	75,8 ± 0,2	76,7 ± 0,2	78,1 ± 0,2

*[0] : Non détecté.

Tableau 4.6 : Composition moyenne de la phase α' dans les différents échantillons vieillis à 350°C.

	L350/2	L350/10	L350/30	L350/72	L'350/200
	% at.				
C	[0]*	[0]*	[0]*	[0]*	0,02 ± 0,01
Si	2,6 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1
Cr	34,7 ± 0,2	37,3 ± 0,2	37,9 ± 0,3	43,8 ± 0,2	47,8 ± 0,2
Mo	2,1 ± 0,1	2,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,5 ± 0,1
Mn	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1
Ni	5,0 ± 0,1	4,7 ± 0,1	4,9 ± 0,1	5,0 ± 0,1	3,4 ± 0,1
Fe	55,1 ± 0,2	53,3 ± 0,2	52,7 ± 0,3	46,3 ± 0,3	43,7 ± 0,2

*[0] : Non détecté.

La lecture de ces tableaux montre l'évolution de la partition du chrome. Tandis que la phase α s'appauvrit progressivement en chrome jusqu'à une valeur de 15%at. la phase α' s'enrichit jusqu'à 48%at. Alors que les durées de vieillissement sont significatives (jusqu'à 200 000 heures), un état stationnaire ne semble pas atteint. On notera la présence de carbone (à l'état de trace) après 200 000 heures dans les deux phases α et α' .

Le tableau 4.7 et les figures 4.11 à 4.14 présentent l'évolution du paramètre V, des longueurs caractéristiques λ_{moyen} , R_{tube} et des écarts de concentration de Cr entre les phases α et α' en fonction du temps (paramètres définis dans le chapitre 2). Le paramètre V, caractéristique de l'écart de la distribution d'une espèce chimique par rapport à une distribution aléatoire de cette même espèce, est calculé pour l'élément chrome. λ_{moyen} et R_{tube} sont les longueur d'onde et rayon de la phase décomposée (phase α'). Ces grandeurs ont été déterminées grâce au nouvel outil de traitement de données présenté chapitre 2 (partie 1-4-b).

Tableau 4.7 : Paramètres caractéristiques la phase α'

	L350/2	L350/10	L350/30	L350/72	L'350/200
V	0,35	0,60	0,74	0,91	0,99
λ_{moyen} (nm)	3,2	4,2	4,8	5,8	6,5
R_{tube} (nm)	0,80	0,90	1,00	1,10	1,15
ΔCr_{moy}	15,6	18,9	21,5	27,5	32,7
ΔCr_{max}	52,0	57,0	61,0	66,0	70,0

La linéarité entre le paramètre V et le logarithme du temps (figure 4.11) a été montrée lors d'études précédentes pour des vieillissements jusqu'à 100 000 h [DAN 91, DAN 92]. Elle est ici encore vérifiée et confirmée pour des durées jusqu'à 200 000 h.

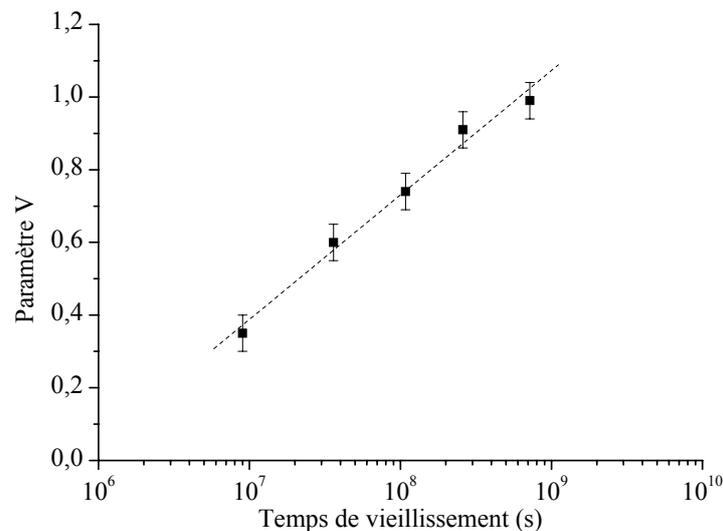


Figure 4.11 : Evolution du paramètre V en fonction du temps de vieillissement pour des échantillons vieillis à 350°C.

L'évolution dans le temps de la longueur d'onde, λ_{moy} , de la microstructure évolue selon une loi en puissance dont l'exposant caractéristique est égal à 0,16 (figure 4.12). Cette valeur est en accord avec l'exposant observé aux temps plus courts dans d'autres aciers par Danoix et al. [DAN 92, DAN 00] ainsi qu'avec l'exposant attendu pour un mécanisme de séparation de phases selon le mode de décomposition spinodale. En effet, comme indiqué dans le chapitre 1, dans ce cas l'exposant attendu est compris entre 0,15 et 0,2 [BIN 74, GRU 86, LAN 75, MIL 88].

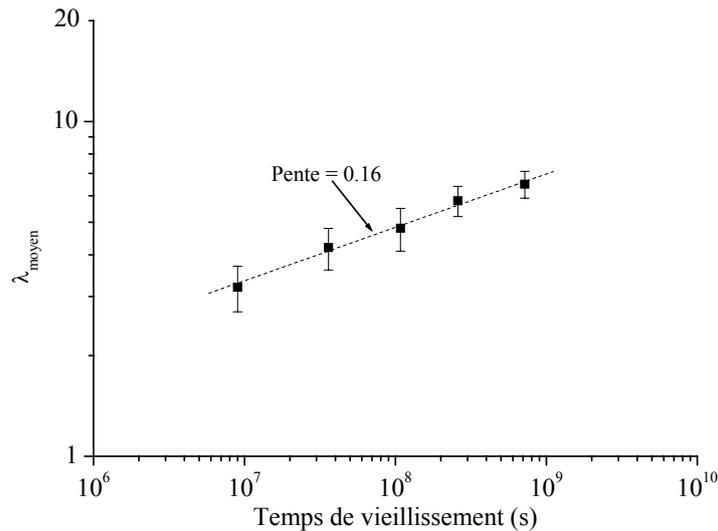


Figure 4.12 : Evolution de la longueur d'onde moyenne en fonction du temps de vieillissement pour des différents échantillons vieillis à 350°C.

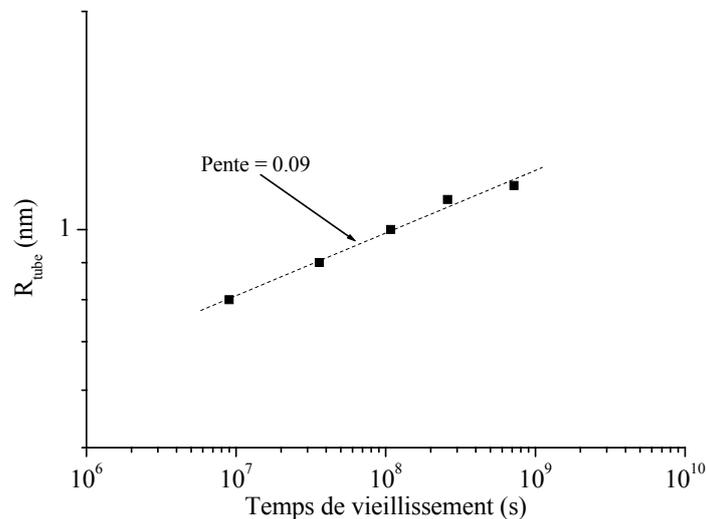


Figure 4.13 : Evolution du rayon de la phase précipitée en fonction du temps de vieillissement pour des échantillons vieillis à 350°C.

Si l'évolution dans le temps de la longueur d'onde a déjà été étudiée par le passé, la détermination du rayon et son évolution sont nouvelles (figure 4.13). A l'instar de la longueur d'onde, le rayon suit une loi puissance avec le temps. Toutefois l'exposant de cette loi, 0,09,

est bien plus faible que celui associé à la longueur d'onde : 0,16. Le diamètre de la phase α' évolue beaucoup plus lentement que sa longueur d'onde. Est ce un comportement caractéristique de la décomposition spinodale ou est ce lié à la présence des amas ? Cette question est ouverte et pourrait faire l'objet de prochaines études.

Les variations dans le temps de $\Delta C_{Cr\text{ moy}}$ et $\Delta C_{Cr\text{ max}}$ (paramètres définis dans le chapitre 2) sont représentées sur la figure 4.14. Les droites de pente positive indiquent que la composition d'équilibre n'est toujours pas observée après 200 000 heures de vieillissement.

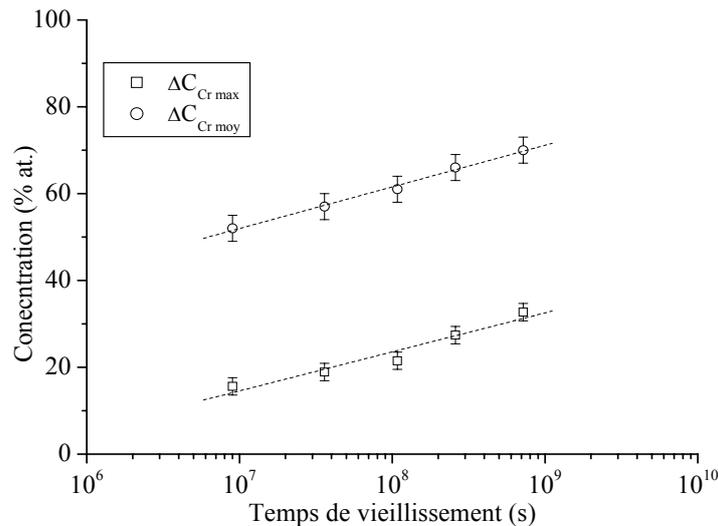


Figure 4.14 : Evolution de l'écart de concentration moyen ($\Delta C_{Cr\text{ moy}}$) et maximum ($\Delta C_{Cr\text{ max}}$) en fonction du temps de vieillissement pour des échantillons vieillis à 350°C.

b) Caractérisation des particules de type G

Des particules enrichies en nickel, silicium, molybdène et manganèse sont observées dans l'ensemble des échantillons analysés. Les éléments qui constituent ces particules sont identiques aux éléments rencontrés classiquement dans les particules de type « G ». Comme nous l'avons déjà mentionné, ces particules sont localisées à l'interface des phases α/α' . Les profils, figure 4.15, montrent l'évolution des compositions aux interfaces $\alpha/\ll G \gg/\alpha'$.

La figure 4.16 montre en détail les différents profils de concentrations associés à une particule de type G. Ils sont extraits de la figure 4.15.

Afin de déterminer les caractéristiques de ces particules, leur localisation dans les volumes a été réalisée à partir du seuillage suivant : $C_{Ni} > 15\%at.$, $C_{Si} > 8\%at.$, $C_{Mn} > 4\%at.$ et $C_{Mo} > 4\%at.$ Ces valeurs permettent de ne mettre en évidence que les atomes appartenant

aux particules en éliminant ceux des phases adjacentes α/α' . La figure 4.17 montre cette extraction des données.

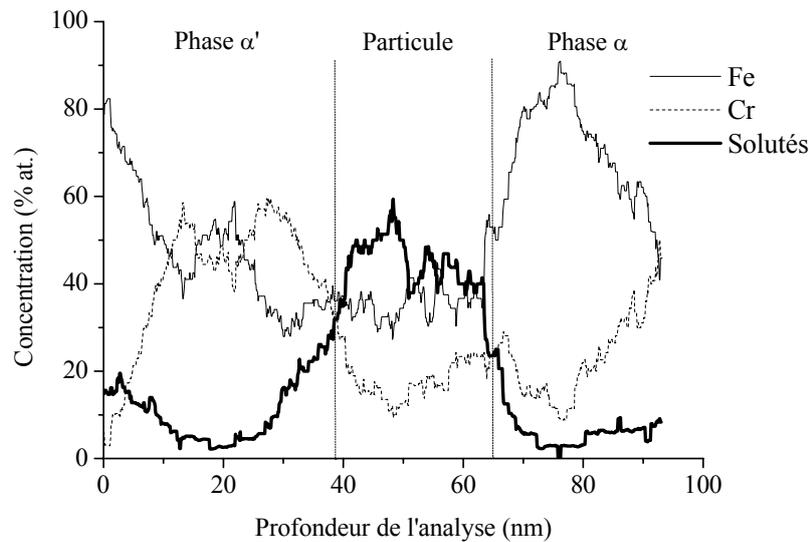


Figure 4.15 : Profils de concentration du Fe, du Cr et des solutés (Ni, Si, Mo et Mn) au travers des interfaces α/α' dans la ferrite d'un échantillon L350/72.

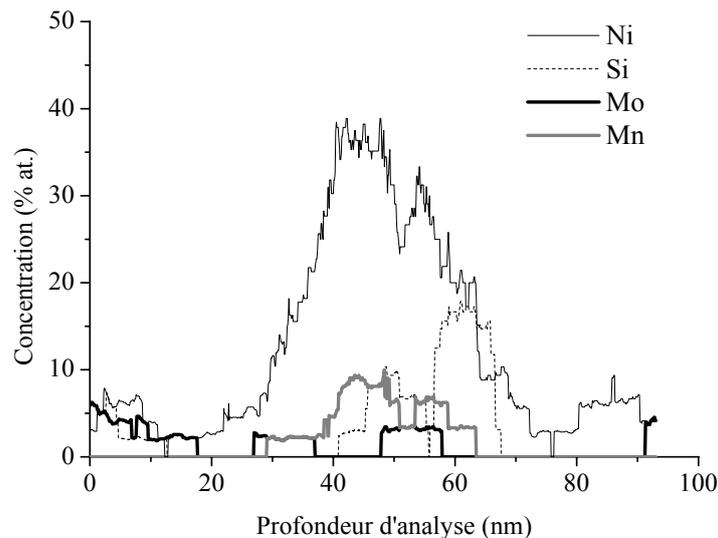


Figure 4.16 : Profils de concentration des solutés associés à une particule de type « G » dans un échantillon L350/72.

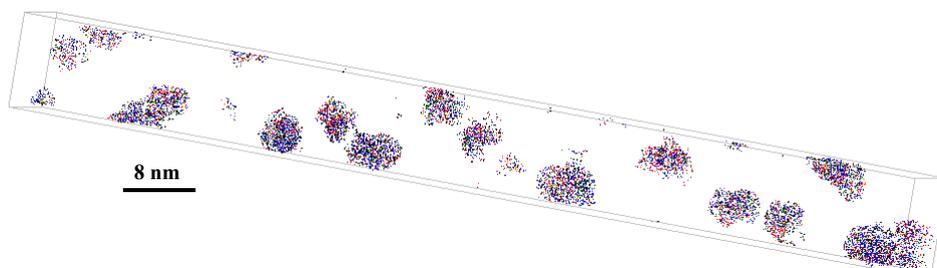


Figure 4.17 : Localisation des particules de type « G » dans la ferrite d'un échantillon L350/72. Seules sont représentées les régions du volume analysé où les concentrations locales sont telles que Ni > 15 % at., Si > 8 % at., Mo > 4 % at. et Mn > 4 % at.. Le volume total représenté est de $8 \times 8 \times 75 \text{ nm}^3$.

Les particules sont plutôt sphériques et de densité numérique élevée. Les caractéristiques sont reportées dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Caractéristiques des particules de type « G » observées dans la ferrite.

	L350/2	L350/10	L350/30	L350/72	L'350/200
R_{moy} (nm)	0,8	1,1	1,3	1,5	1,6
Fraction volumique (%)	1,5	6,3	8,1	8,1	8,7
Densité d'amas (m^{-3})	$5,9 \times 10^{24}$	$6,6 \times 10^{24}$	$8,0 \times 10^{24}$	$5,1 \times 10^{24}$	$4,1 \times 10^{24}$

Le rayon des particules est déduit du nombre d'atomes les constituants et en supposant une forme parfaitement sphérique. Comme l'avait déjà observé F. Danoix pour des temps de vieillissement plus faible dans sa thèse [DAN 91], l'évolution du rayon moyen des particules en fonction du logarithme du temps de vieillissement suit la même loi que l'évolution de la longueur d'onde des phases α/α' . L'exposant de la loi d'évolution temporelle, figure 4.18, est égal à 0,16.

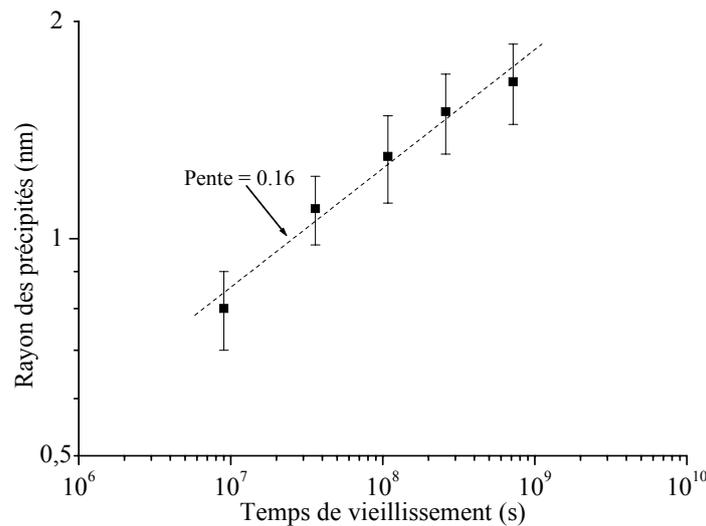


Figure 4.18 : Evolution du rayon moyen des particules de type « G » en fonction du logarithme du temps de vieillissement dans la série d'échantillons vieillis à 350°C.

Cette évolution, bien distincte des évolutions classiques de type croissance ou coalescence, semble indiquer que la cinétique de précipitation de cette phase est contrôlée par la cinétique de la décomposition spinodale. Il n'est toutefois pas direct d'établir un lien entre la longueur d'onde et le rayon de ces deux phases distinctes.

La densité numérique des particules (figure 4.19), estimée comme le ratio du nombre de particules observées sur le volume de matière analysé, semble croître sur les temps courts (< 30 000 h) puis décroître à plus long terme (>30 000h). Cette observation est en accord avec une évolution classique de type germination – croissance – coalescence et en accord avec

l'évolution de la fraction volumique précipitée (figure 4.20). En effet, cette dernière croît sur les temps courts (< 30 000 h) puis semble constante sur les temps longs (> 30 000 h). La coalescence stationnaire est un mécanisme opérant à fraction volumique constante.

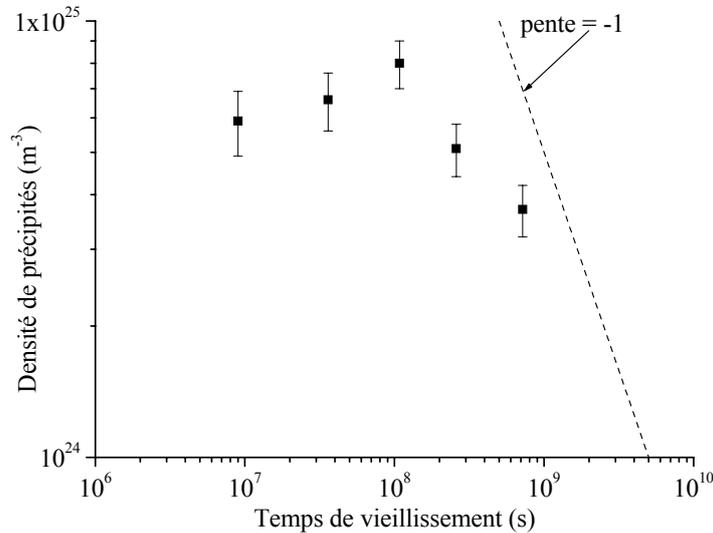


Figure 4.19 : Evolution de la densité numérique de particules de type « G » en fonction du temps dans la ferrite d'échantillons vieillis à 350°C.

Il est ici remarquable qu'en dépit de la faible statistique qu'offre la sonde atomique (en termes de quantité de particules observées) l'évolution dans le temps de la densité numérique est sans conteste marquée par une croissance suivie d'une décroissance.

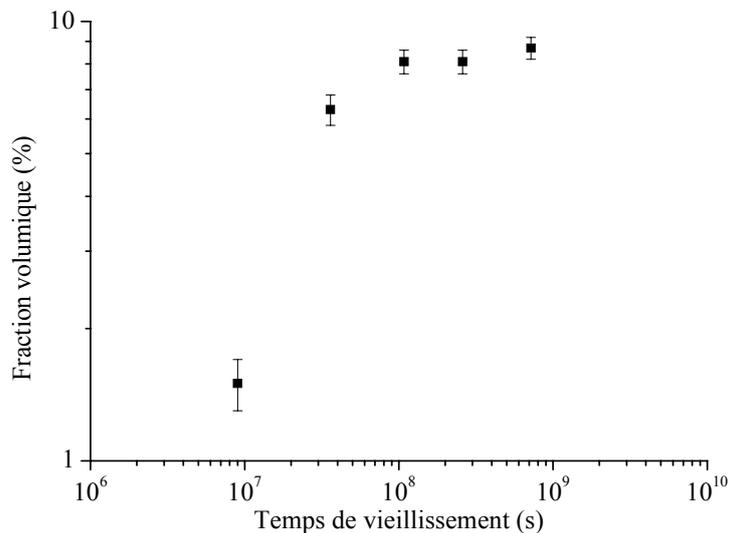


Figure 4.20 : Evolution de la fraction volumique précipitée de particules de type « G » en fonction du temps dans la ferrite des échantillons vieillis à 350°C.

La composition chimique des particules évolue avec le temps (ou la taille) (tableau 4.9). En effet, si les teneurs en éléments Si, Ni, Mn et Mo augmentent, les teneurs en éléments Cr et Fe diminuent. Cet appauvrissement en Fe et en Cr pourrait être dû à un effet de taille des

précipités. Il est donc nécessaire de vérifier que la taille des particules n'influence pas la mesure de la composition. Il est en effet toujours plus difficile de mesurer la composition dans des petites particules. La prise en compte d'atomes provenant des phases adjacentes (phases α/α') ajouterait majoritairement les espèces chrome et fer.

Tableau 4.9 : Composition chimique des particules de type « G » observées dans la ferrite des échantillons vieillis à 350°C.

	L350/2	L350/10	L350/30	L350/72	L'350/200
	% at.				
C	[0]*	[0]*	[0]*	[0]*	0,06 ± 0,01
Si	8,3 ± 0,7	9,6 ± 0,2	9,3 ± 0,2	11,6 ± 0,3	11,4 ± 0,4
Cr	20,1 ± 1,0	17,7 ± 0,3	17,4 ± 0,3	17,0 ± 0,4	15,6 ± 0,5
Mo	3,0 ± 0,4	3,6 ± 0,1	3,6 ± 0,1	4,1 ± 0,2	6,2 ± 0,3
Mn	3,1 ± 0,4	3,2 ± 0,1	3,6 ± 0,1	4,0 ± 0,2	4,5 ± 0,3
Ni	17,1 ± 0,9	20,7 ± 0,3	22,1 ± 0,3	25,0 ± 0,4	22,6 ± 0,5
Fe	48,5 ± 1,2	45,2 ± 0,4	44,0 ± 0,4	38,3 ± 0,5	39,7 ± 0,6

*[0] : Non détecté.

Si tel était le cas, toutes les particules de petite taille observées dans les échantillons (vieillis 2,5-10-30-72 et 200 heures) devraient systématiquement présenter des teneurs en chrome et fer supérieures aux teneurs mesurées pour des particules de taille plus grande. Les mesures de ces teneurs en chrome et fer, pour toutes les particules observées dans les différents états, sont reportées en fonction de leurs diamètres sur la figure 4.21.

L'ensemble de ces données ne montre aucun effet de taille sur la mesure des compositions. L'appauvrissement en chrome et fer des particules en fonction du temps n'est donc pas lié à un artefact de mesure. La composition chimique de ces particules évolue. Il est intéressant de noter qu'au fil du temps (entre 2 500 h et 200 000 h) les rapports des concentrations C_{Ni}/C_{Mn} , C_{Si}/C_{Mn} et C_{Mo}/C_{Mn} demeurent constants (figure 4.22) excepté pour le rapport C_{Mo}/C_{Mn} qui augmente après 200 000 h de vieillissement qui peut être lié au retard de diffusion de Mo mis en évidence et détaillé dans la partie 4.

Les différentes caractéristiques des phases observées (α/α' et type « G ») soulèvent les questions et remarques suivantes :

i) Pourquoi la cinétique de la phase de type « G », typique d'un processus de germination-croissance, est-elle contrôlée par la cinétique des phases α/α' ? Serait ce dû au fait que l'évolution de la composition chimique de la phase « G » est un mixte de l'évolution

des phases adjacentes (α/α') : perte en chrome (comme α) et perte en fer (comme α'). Sa position aux interfaces est peut être dépendante de ce processus.

ii) Si l'on exclut le chrome et fer de la phase « G », les ratios constants observés des éléments Si, Ni, Mn et Mo sont proches de la stœchiométrie de la phase G (type $\text{Ni}_{16} \text{Si}_7 \text{Ti}_6$) où (Mo+Mn) sont substitués à Ti.

iii) Enfin, il est important de remarquer que l'enrichissement en solutés dans les particules de type « G » affecte peu la composition moyenne des phases α et α' . En effet, la fraction volumique précipitée est faible et par conséquent peu d'atomes sont en jeu.

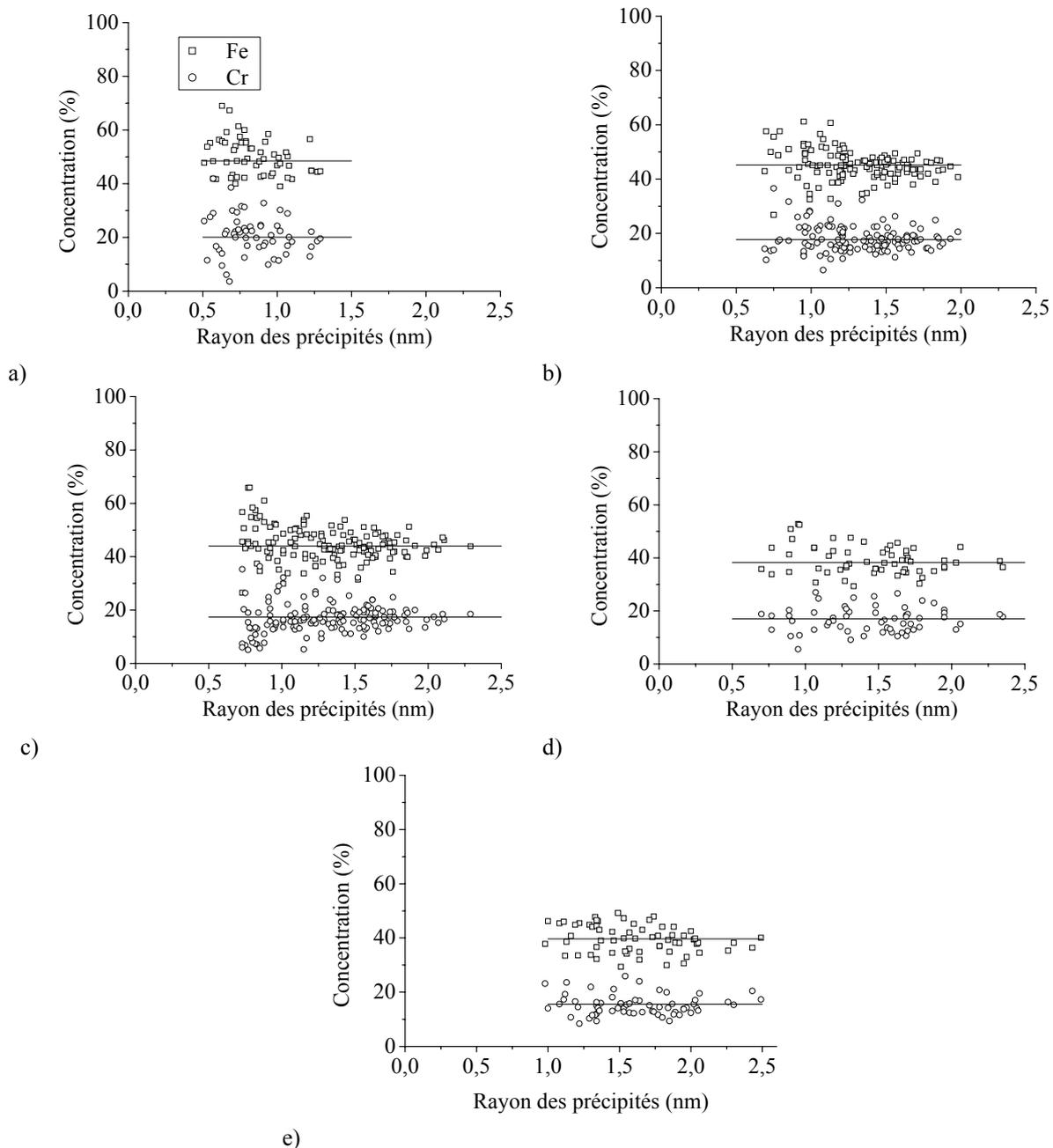


Figure 4.21 : Concentration en Fe et en Cr des amas de solutés en fonction de leur rayon pour les temps de vieillissement : a) 2 500 h, b) 10 000 h, c) 30 000 h, d) 72 000 h et e) 200 000 h. Les lignes continues correspondent à la valeur moyenne

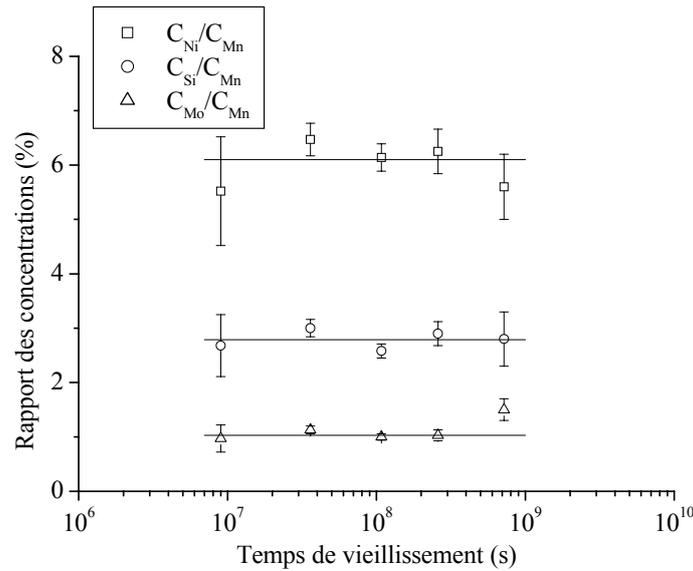


Figure 4.22 : Rapports des concentrations Ni/Mn, Si/Mn, Mo/Mn dans les particules de type « G » observées dans la ferrite d'aciers vieillis à 350°C.

c) Relation microstructure-propriétés mécaniques

Les travaux antérieurs [DAN 92, DAN 00] ont montré qu'il existe un lien entre l'état de décomposition de la ferrite (caractérisé par le paramètre V) et la microdureté du matériau. Cette dépendance a été observée lors de l'étude de matériaux vieillis à 350°C et des durées de vieillissements jusqu'à 100 000 heures.

L'évolution de la microdureté des matériaux du présent travail de thèse est reportée sur la figure 4.23. A l'instar des précédentes observations, une relation linéaire entre dureté et temps de vieillissement est observée.

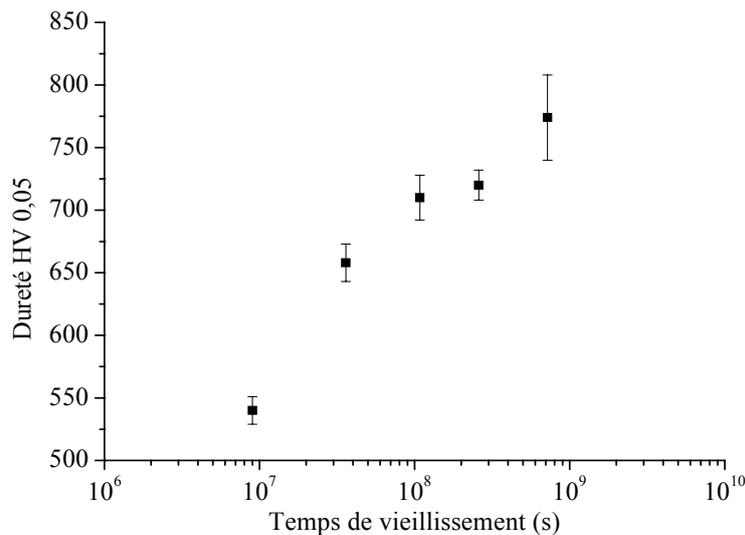


Figure 4.23 : Evolution temporelle de la microdureté de la ferrite d'aciers vieillis à 350°C.

L'évolution de la microdureté en fonction du paramètre V est reportée sur la figure 4.24.

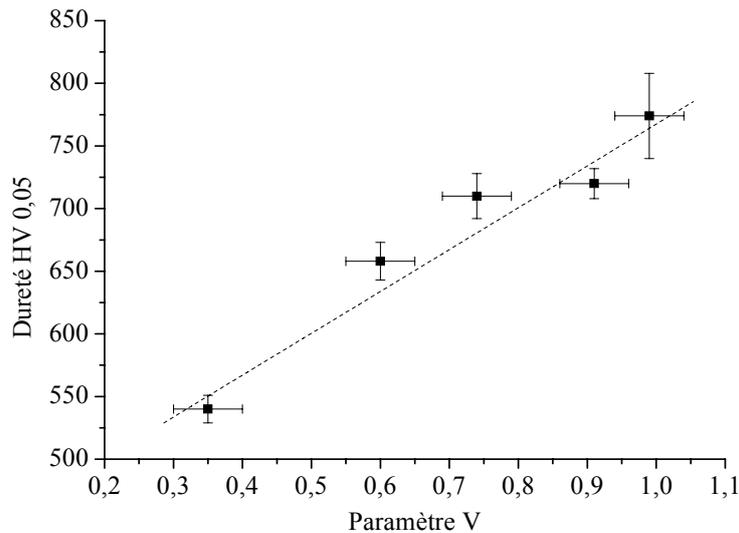


Figure 4.24 : Evolution de la microdureté de la ferrite en fonction du paramètre V d'aciers vieillis à 350°C.

Ces observations sont de toutes premières importances puisqu'elles vont nous permettre de montrer que la phase de type « G » a une influence négligeable sur l'évolution de la dureté. En effet, nous montrons clairement que si les caractéristiques des phases α/α' évoluent de façon continue dans le temps comme la microdureté, la densité numérique des particules de type « G » quant à elle augmente puis diminue. La croissance de la dureté et la diminution de la densité de phase G indiquent que cette phase a peu d'influence sur cette propriété. L'évolution de la dureté est donc pilotée par la décomposition des phases α/α' .

Bien sûr, la situation, peut être bien plus complexe que cela en attribuant à chaque structures (α/α' et « G ») une part des effets, part qui peut elle-même évoluer dans le temps selon les caractéristiques structurales (taille, longueur d'onde, fraction volumique, composition, ...). Néanmoins, la dureté étant pilotée, au premier ordre, par la décomposition des phases α/α' , celle-ci va certainement encore évoluer pour des temps de vieillissement plus long. En effet, la structure d'équilibre de α/α' n'est pas encore atteinte, aucun palier de concentration n'étant observé. De plus, si l'on se réfère au diagramme de phases Fe-Cr proposé par Bonny et al. [BON 08], la concentration en chrome de la phase α à 323°C devrait être de l'ordre de 7 - 8 % at. et si on extrapole la concentration de la phase α' à basse température, une valeur d'environ 90 % at. est attendue. Or les valeurs expérimentales que nous avons obtenues sont très loin de ces valeurs d'équilibre puisque les concentrations mesurées des phases valent, après 200 000 heures, 15 % at. et 48 % at. respectivement.

Il reste néanmoins à considérer les effets d'éventuels changements structuraux ou chimiques qui pourraient intervenir au-delà de 200 000 h. L'apparition de carbone dans la ferrite du matériau vieilli 200 000 h ainsi que l'augmentation de la valeur de sa résilience sont à garder à l'esprit.

2-2- Etude d'un échantillon vieilli en laboratoire à 325°C

Dans cette seconde partie, la microstructure d'un échantillon (L325/72) vieilli en laboratoire à 325°C pendant 72 000 heures est présentée. Une seule durée de traitement est disponible pour cette température de vieillissement. On rappelle que cette température de 325°C est représentative de la température de fonctionnement du matériau (coude moulé) sur site : 323°C et que l'échantillon L325/72 est issu de la même coulée que les échantillons de la série L350.

Suivant une présentation identique des résultats à ceux de la série L350, les premières données concernent la composition de la ferrite (tableau 4.10).

Tableau 4.10 : Composition chimique de la ferrite de l'échantillon L325/72.
La composition nominale de l'acier est rappelée.

	L325/72	Composition nominale
	% at.	% at.
Si	2,54 ± 0,04	2,20
C	[0]*	0,15
Al	0,08 ± 0,01	/
P	0,16 ± 0,01	/
Cr	27,36 ± 0,11	22,27
Fe	61,66 ± 0,12	63,88
Mn	0,54 ± 0,02	0,66
Ni	5,45 ± 0,06	9,20
Mo	2,13 ± 0,04	1,49
N	N.D.**	0,15
V	0,03 ± 0,01	/
Co	0,04 ± 0,01	/
Cu	0,01 ± 0,01	/
As	0,01 ± 0,01	/

*[0] : Non détecté par la sonde atomique.

**N.D. : Non Détectable par la sonde atomique.

A temps de vieillissement identique (mais aussi pour les durées de vieillissement plus faibles de la série L350), les compositions moyennes de la ferrite des deux séries sont identiques. Ceci confirme la provenance unique (même coulée) des échantillons.

La composition moyenne des phases α et α' , ainsi que celle des particules de type « G » sont résumées dans le tableau 4.11. Le tableau 4.12 rappelle les mêmes données pour l'échantillon L350/72.

Tableau 4.11 : Composition chimique moyenne des phases α et α' et particules de type « G » observées dans la ferrite de l'échantillon L325/72.

	Phase α	Phase α'	Particule de type « G »
	% at.	% at.	% at.
Si	1,4 ± 0,1	2,6 ± 0,1	9,8 ± 0,3
Cr	17,3 ± 0,1	41,0 ± 0,2	17,6 ± 0,4
Mo	1,7 ± 0,1	2,1 ± 0,1	3,5 ± 0,2
Mn	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	3,3 ± 0,2
Ni	4,3 ± 0,1	4,1 ± 0,1	20,7 ± 0,4
Fe	75,1 ± 0,2	49,8 ± 0,2	45,1 ± 0,5

Tableau 4.12 : Rappel des compositions chimique moyenne des phases α et α' et particules de type « G » observées dans la ferrite de l'échantillon L350/72.

	Phase α	Phase α'	Particule de type « G »
	% at.	% at.	% at.
Si	1,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1	11,6 ± 0,3
Cr	16,4 ± 0,2	43,8 ± 0,2	17,0 ± 0,4
Mo	1,6 ± 0,1	2,1 ± 0,1	4,1 ± 0,2
Mn	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,1	4,0 ± 0,2
Ni	3,9 ± 0,1	5,0 ± 0,1	25,0 ± 0,4
Fe	76,7 ± 0,2	46,3 ± 0,2	38,3 ± 0,5

Les compositions des phases α et α' dans les deux échantillons L325/72 et L350/72 sont très comparables. On peut en revanche noter un appauvrissement en fer dans les particules de type « G » plus marqué à 350°C. Cet appauvrissement est contrebalancé par une teneur en nickel et silicium plus élevée. Les teneurs en chrome, molybdène et manganèse sont similaires aux deux températures.

Les caractéristiques de ces phases, pour l'échantillon L325/72, sont reportées dans le tableau 4.13. Les grandeurs caractéristiques des échantillons L350/72 et L350/10 sont rappelées pour comparaison.

Tableau 4.13 : Paramètres caractéristiques de la ferrite de l'échantillon L325/72. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux paramètres microstructuraux de l'échantillon L350/72. *Les valeurs en italique correspondent aux valeurs de l'échantillon L350/10.*

Microstructure α/α'	
V	0,62 (0,91) (0,60)
$\lambda_{\text{moyen Cr}}$ (nm)	4,1 (5,8) (4,2)
Rayon du tube (nm)	0,9 (1,1) (0,9)
$\Delta\text{Cr}_{\text{moy}}$	23,3 (27,5) (18,9)
$\Delta\text{Cr}_{\text{max}}$	56,0 (71) (57)
Phase « G »	
R_{moyen} (nm)	1,0 (1,5) (1,1)
Fraction volumique (%)	6,8 (8,1) (6,3)
Densité d'amas ($\times 10^{24} / \text{m}^{-3}$)	6,9 (5,1) (6,6)

Comme attendu, ces paramètres microstructuraux montrent une décomposition moins avancée dans l'échantillon vieilli à plus basse température pour un même temps de traitement thermique. On notera, par contre, une forte similitude entre les paramètres représentatifs des aciers L325/72 et L350/10 qui conforte l'existence d'une équivalence temps-température.

Evaluation d'un temps équivalent à 323°C

Le temps équivalent à 323°C est le temps qui serait nécessaire à 323°C pour atteindre l'état de décomposition observé à une température T. Ce temps est calculé au moyen d'une relation d'Arrhenius :

$$t_{eq \text{ à } 323^\circ\text{C}} = t_T \exp \left[\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{596} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4.1)$$

où $t_{eq \text{ à } 323^\circ\text{C}}$ est le temps équivalent à 323°C, t_T est le temps du vieillissement à la température T, Q est l'énergie d'activation dans le domaine [323°C, T] et R est la constante des gaz parfaits.

Sur la figure 4.25, nous avons représenté l'évolution du paramètre V et de la longueur d'onde moyenne en fonction du temps de vieillissement pour les échantillons de la cinétique et l'échantillon L325/72.

L'énergie d'activation nécessaire à la transposition des caractéristiques matériaux d'une température de 323°C à une température de 350°C, calculée à partir des données représentées sur la figure 4.25, est égale à 243 kJ/mole. Cette valeur est proche de l'énergie d'activation pour la diffusion du Cr dans le fer (241 kJ/mol). Ceci témoigne bien que la décomposition spinodale est gouvernée par la diffusion de cet élément dans l'alliage. Ce résultat confirme les résultats déjà obtenus lors de l'étude de matériaux vieillis sur des durées plus courtes. La

figure 4.26 reporte l'évolution du paramètre V et de la longueur d'onde moyenne en fonction du temps équivalent à 323°C.

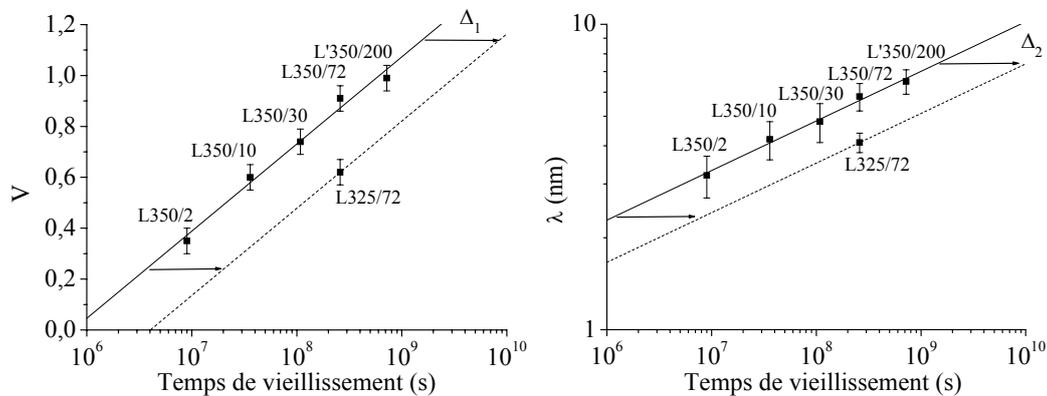


Figure 4.25 : Evolution temporelle du paramètre V et de la longueur d'onde moyenne dans les échantillons de la série L350, L'350/200 et L323/72.

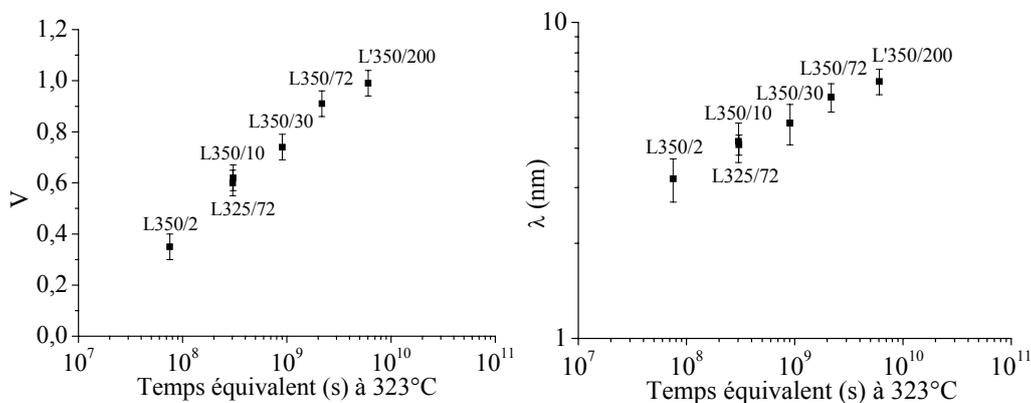


Figure 4.26 : Evolution du paramètre V et de la longueur d'onde moyenne dans les échantillons des séries L350, L'350/200 et L323/72 en fonction du temps équivalent à 323°C.

La figure 4.27 représente l'évolution des paramètres R_{moyen} et Fv qui caractérisent l'évolution de la phase de type « G » en fonction du temps équivalent à 323°C. L'ensemble de ces courbes montre clairement l'équivalence entre les microstructures pour des durées et temps de vieillissement différents.

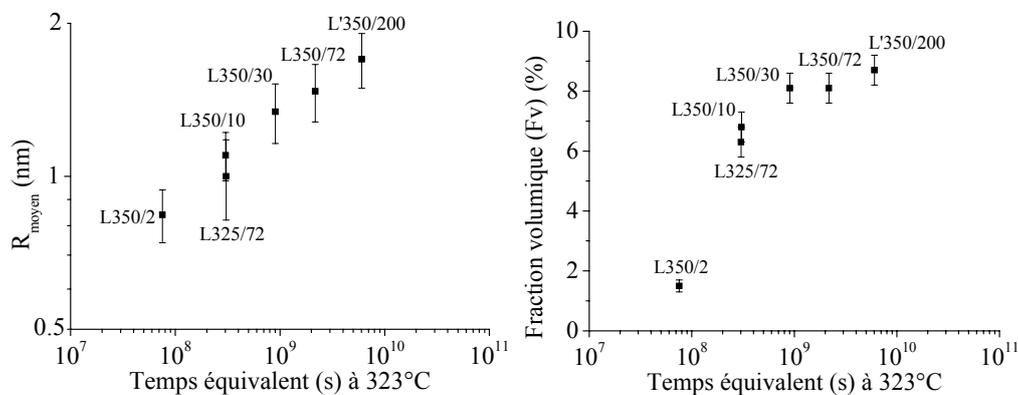


Figure 4.27 : Evolution du rayon moyen et de la fraction volumique de la phase de type « G » dans les échantillons des séries L350, L'350/200 et L323/72 en fonction du temps équivalent à 323°C.

L'analyse d'une microstructure sur un temps très long (200 000h) confirme les résultats antérieurs d'une équivalence temps/température. L'étude du comportement des matériaux à une température de 350°C permet d'anticiper simplement les propriétés des matériaux vieillis à une température de 323°C.

2-3- Etude d'un échantillon extrait d'un coude moulé : CM323/160

L'enjeu de cette partie de l'étude est d'évaluer la représentativité d'un vieillissement en laboratoire (lingot vieilli en four) par rapport à un matériau vieilli sur site dans des conditions réelles de fonctionnement d'un réacteur nucléaire.

a) Matériau CM323/160:

L'échantillon CM323/160 a été prélevé sur un coude moulé. Il a été déposé après 163 219 h de fonctionnement à 323°C. Cet acier provient de la même coulée que les échantillons L350 et L323. Les résultats issus de l'analyse de la ferrite par sonde atomique de l'échantillon CM323/160 sont reportés dans le tableau 4.14.

Tableau 4.14 : Composition chimique de la ferrite de l'échantillon CM323/160.

	CM323/160	Composition Nominale
	% at.	% at.
Si	2,33 ± 0,04	2,20
C	[0]*	0,15
Al	0,08 ± 0,01	/
P	0,10 ± 0,01	/
Cr	27,33 ± 0,10	22,27
Fe	61,78 ± 0,11	63,88
Mn	0,58 ± 0,02	0,66
Ni	5,61 ± 0,05	9,20
Mo	2,03 ± 0,03	1,49
N	N.D.**	0,15
V	0,04 ± 0,01	/
Co	0,06 ± 0,01	/
Cu	0,05 ± 0,01	/
As	0,01 ± 0,01	/

*[0] : Non détecté par la sonde atomique.

**N.D. : Non Détectable par la sonde atomique.

Les compositions des phases α , α' et précipités de type « G » sont indiquées dans le tableau 4.15.

Tableau 4.15 : Composition moyenne de la phase α , de la phase α' et des précipités de type « G » dans l'échantillon CM323/160.

	Phase α	Phase α'	Particules de type « G »
	% at.	% at.	% at.
Si	1,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1	9,2 ± 0,3
Cr	17,7 ± 0,1	42,1 ± 0,2	17,0 ± 0,3
Mo	1,7 ± 0,1	2,3 ± 0,1	3,6 ± 0,2
Mn	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	3,2 ± 0,2
Ni	4,1 ± 0,1	3,7 ± 0,1	21,3 ± 0,4
Fe	74,8 ± 0,2	49,0 ± 0,2	45,7 ± 0,5

Les caractéristiques microstructurales de l'échantillon CM323/160 sont reportées dans le tableau 4.16.

Tableau 4.16 : Caractéristique de la microstructure de l'échantillon CM323/160.

Microstructure α/α'	
Paramètre V	0,69
$\lambda_{\text{moyen Cr}}$ (nm)	4,3
Rayon du tube (nm)	0,9
$\Delta\text{Cr}_{\text{moy}}$	24,4
$\Delta\text{Cr}_{\text{max}}$	60,0
Phase « G »	
R_{moyen} (nm)	1,1
Fraction volumique (%)	7,2
Densité d'amas (m^{-3})	$1,2 \times 10^{25}$

b) Représentativité des vieillissements en laboratoire

La figure 4.28, donne l'évolution, pour l'ensemble des échantillons caractérisés dans ce travail, du paramètre V, de la longueur d'onde moyenne de la décomposition spinodale ainsi que du rayon moyen et de la densité numérique et la fraction volumique des précipités de type « G » en fonction du temps équivalent à 323°C.

Ces graphiques indiquent que la microstructure observée du matériau CM325/160 évolue de façon identique à la microstructure des lingots vieillis à 350°C ou 323°C. Les mécanismes de décomposition de la ferrite vieillie sur site sont comparables à ceux des échantillons vieillis en laboratoire. Il est donc aisé de prévoir l'état de décomposition d'un coude moulé à très longue échéance en s'appuyant sur l'évaluation d'une microstructure vieillie sur une durée plus courte à 350°C. Il est toutefois à noter que la densité numérique de précipités de type « G » est légèrement supérieure à la moyenne observée dans les équivalents de température.

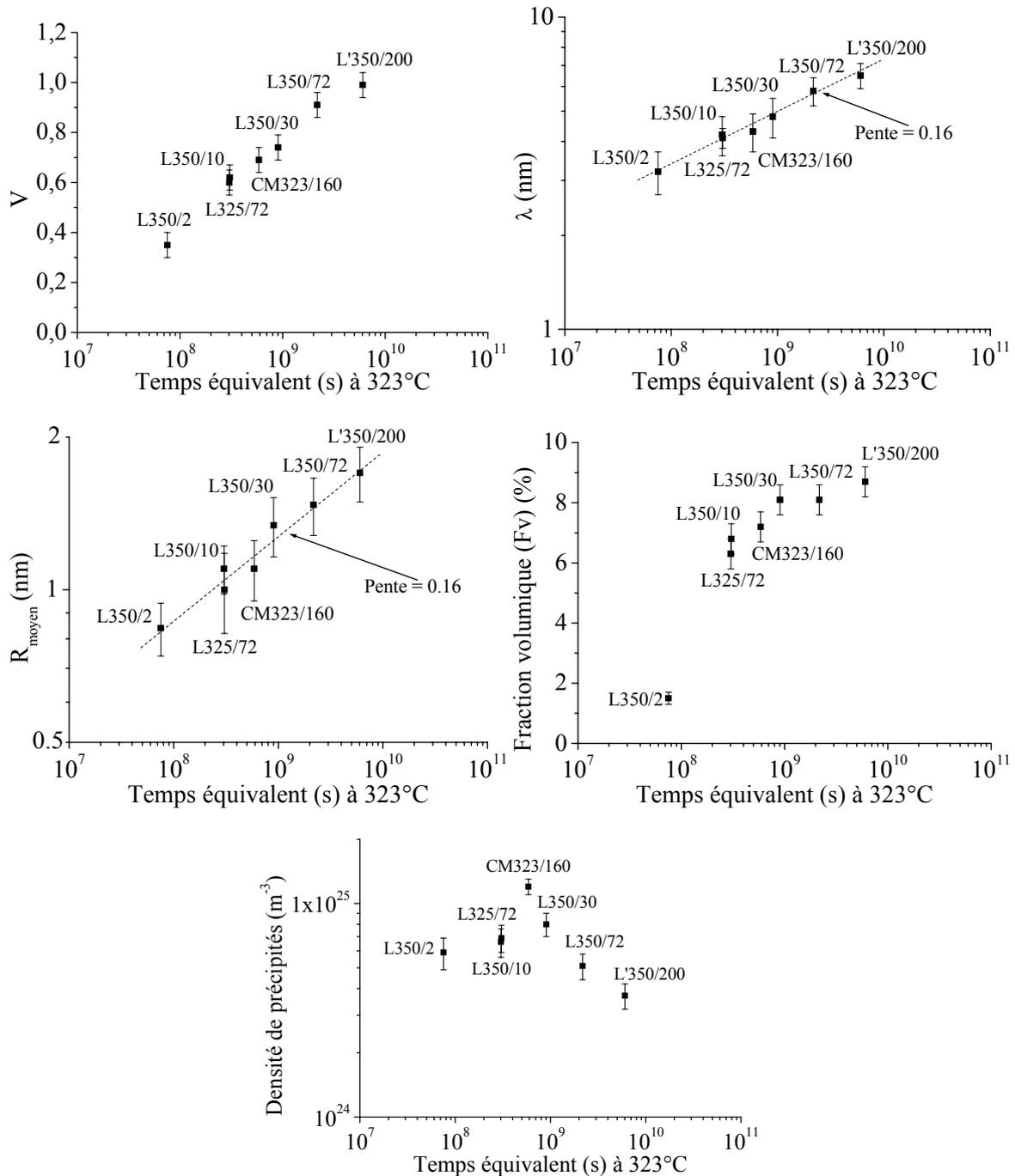


Figure 4.28 : Evolution du paramètre V , de la longueur d'onde moyenne de la décomposition spinodale ainsi que du rayon moyen et de la fraction volumique et densité numérique des précipités de type « G » dans les échantillons de la série L350 et L4350/200 et CM325/160 en fonction du temps équivalent à 323°C.

Les différents ratios C_{Ni}/C_{Mn} , C_{Si}/C_{Mn} et C_{Mo}/C_{Mn} mesurés dans les particules de type « G », pour l'ensemble des matériaux étudiés, sont reportés sur la figure 4.29. Les ratios mesurés dans l'acier sont en bon accord avec ceux mesurés dans les lingots. Ceci va dans le sens d'un mécanisme unique que le matériau soit vieilli sur site ou en laboratoire.

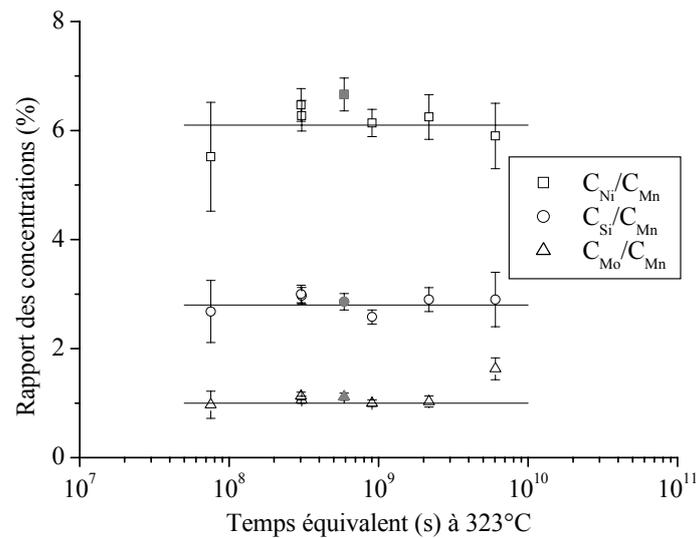


Figure 4.29 : Ratios des concentrations Ni, Si, Mo et Mn dans les particules de type « G » selon le temps équivalent à 323°C :

□ C_{Ni}/C_{Mn} , ○ C_{Si}/C_{Mn} et △ C_{Mo}/C_{Mn} .

Les droites sont les compositions moyennes.

Les symboles grisés correspondent aux mesures faites dans l'acier CM325/160

L'évolution de la microdureté de la ferrite de l'ensemble des échantillons étudiés est représentée en fonction du paramètre V sur la figure 4.30.

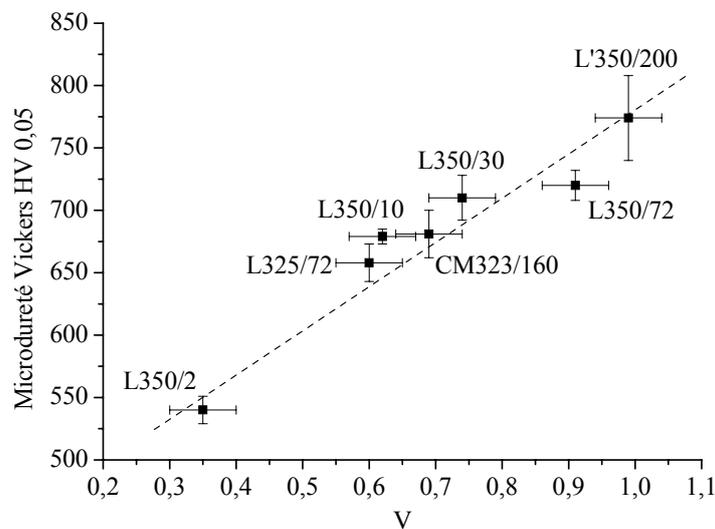


Figure 4.30 : Evolution de la microdureté de la ferrite en fonction du paramètre V mesuré dans l'ensemble des échantillons étudiés.

Une relation linéaire entre microdureté et microstructure (caractérisée par le paramètre V) est toujours conservée.

Les vieillissements en four permettent donc, à 350°C, d'anticiper les propriétés des matériaux vieillis à 323°C.

3- Etude de l'influence de la provenance du matériau

L'influence de la provenance du matériau (comprendons ici, l'influence du fondeur) sur l'évolution de la microstructure a été étudiée en expertisant deux coudes moulés notés CM323/100A et CM323/100B. Nous conservons la même notation que précédemment, seule la dernière lettre indique l'origine du fondeur. Ces aciers ont été choisis car ils possèdent de nombreux points identiques tels : temps de service, température de fonctionnement, fraction volumique de ferrite et chrome équivalent.

3-1- Caractéristiques des aciers

Les principales caractéristiques de ces aciers sont reportées dans le tableau 4.17. Ces aciers sont issus de deux coudes moulés vieillis 103 635 h à 323°C. Ils possèdent tous les deux 23 % volumique de ferrite et environ 24 % massique de chrome équivalent.

Tableau 4.17 : Description des échantillons étudiés.

Acier	CM323/100A	CM323/100B
Temps de vieillissement (h)	103 635	103 635
Température (°C)	323	323
Fondeur	A	B
Fraction volumique de ferrite* (%)	23	23
Chrome équivalent** (% massique)	24,1	24,2
Dureté Vickers de la ferrite HV 0,05	618	679
Résilience KCU à 20°C (daJ/cm ²)	3	4,7

* Fraction volumique de ferrite déterminée par le ferritscope.

** Le chrome équivalent correspond à la somme des concentrations de chrome, de silicium et de molybdène.

Ainsi, nous pouvons remarquer que toutes choses étant égales par ailleurs, la ferrite de l'acier CM323/100B est plus dure (microdureté plus élevée) tout en ayant une résilience plus haute.

La principale différence entre les deux fondeurs est le cycle thermique imposé aux aciers après la coulée (figures 4.31 et 4.32). Le fondeur B pratique deux étapes d'homogénéisation, alors que le fondeur A n'en impose qu'une.

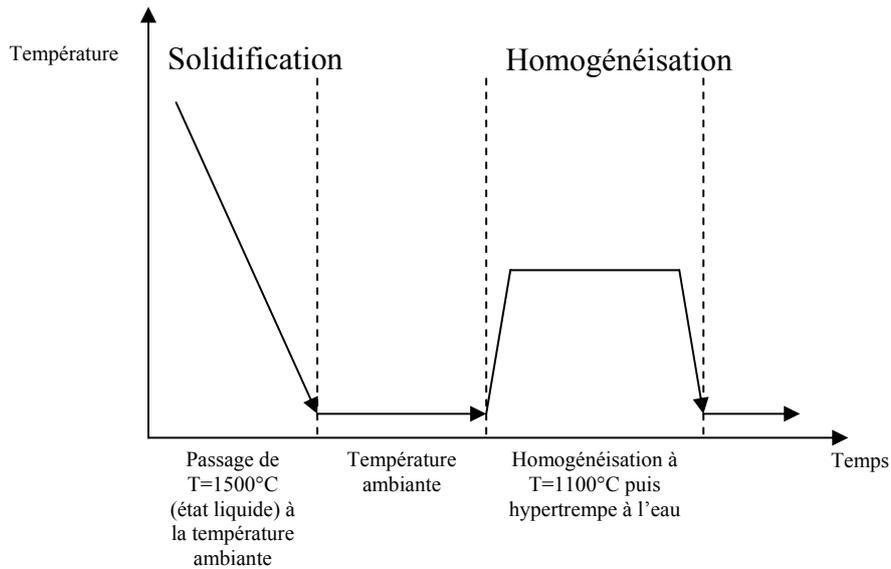


Figure 4.31 : Cycle thermique réalisé par le fondeur A.

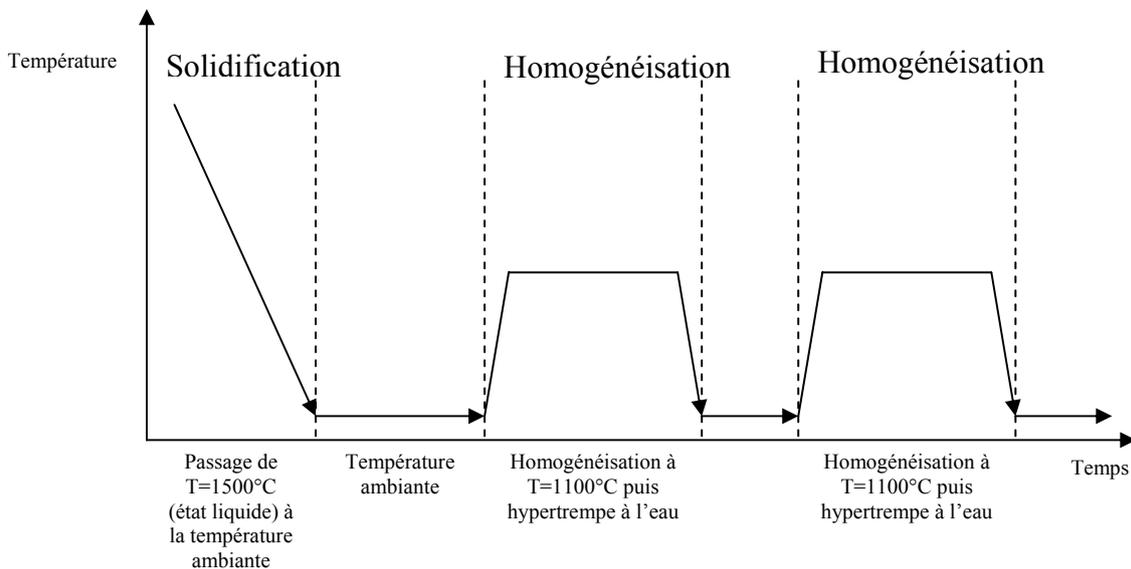


Figure 4.32 : Cycle thermique réalisé par le fondeur B.

3-2- Détermination des caractéristiques des microstructures des aciers

La composition de la ferrite des aciers CM323/100A et CM323/100B ainsi que leurs compositions nominales respectives sont reportées dans le tableau 4.18.

Bien que le Cr équivalent soit identique dans les deux aciers, la ferrite de l'acier CM323/100A possède une teneur en Si plus faible que celle de l'acier CM323/100B. L'inverse est observé pour le Mn. Nous reviendrons sur ces points dans la discussion.

Les compositions chimiques des phases α , α' et des précipités de type « G » pour les deux aciers sont données dans le tableau 4.19.

Tableau 4.18 : Composition chimique de la ferrite des matériaux CM323/100A et CM323/100B ainsi que la composition nominale de ces aciers.

Composition	CM323/100A		CM323/100B	
	Ferrite	Nominale	Ferrite	Nominale
	% at.	% at.	% at.	% at.
Si	1,57 ± 0,02	1,85	2,18 ± 0,10	2,28
C	[0]*	0,15	[0]*	0,17
P	0,05 ± 0,01	/	0,05 ± 0,01	/
Cr	28,01 ± 0,08	21,7	25,91 ± 0,29	21,73
Fe	62,53 ± 0,09	64,0	63,53 ± 0,31	63,92
Mn	0,66 ± 0,02	0,85	0,37 ± 0,04	0,49
Ni	4,99 ± 0,04	9,70	5,98 ± 0,16	9,77
Mo	2,07 ± 0,03	1,51	1,89 ± 0,09	1,48
N	N.D.**	0,17	N.D.**	0,16
V	0,06 ± 0,01	/	0,05 ± 0,01	/
Co	0,01 ± 0,01	/	0,02 ± 0,01	/
Cu	0,03 ± 0,01	/	0,02 ± 0,01	/
As	0,01 ± 0,01	/	0,01 ± 0,01	/

*[0] : Non détecté par la sonde atomique.

**N.D. : Non Détectable par la sonde atomique.

Tableau 4.19 : Composition moyenne des phases α , α' et des précipités de type « G » dans les échantillons CM1323/100A et CM323/100B.

	CM323/100A			CM323/100B		
	Phase α	Phase α'	Phase G	Phase α	Phase α'	Phase G
	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.
Si	1,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1	9,3 ± 0,2	1,3 ± 0,1	2,0 ± 0,1	8,6 ± 0,3
Cr	17,2 ± 0,1	38,3 ± 0,1	19,2 ± 0,2	16,3 ± 0,3	38,0 ± 0,3	17,4 ± 0,3
Mo	1,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	3,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,6 ± 0,1	3,7 ± 0,2
Mn	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1	4,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	4,3 ± 0,2
Ni	3,8 ± 0,1	3,7 ± 0,1	21,0 ± 0,3	5,2 ± 0,1	5,0 ± 0,2	21,6 ± 0,4
Fe	76,4 ± 0,2	53,8 ± 0,2	42,8 ± 0,4	75,5 ± 0,3	52,3 ± 0,4	44,5 ± 0,5

Les différences de concentrations entre les phases α et α' sont plus marquées pour les éléments Si, Ni et Mn. Les autres éléments présentent des teneurs similaires.

De manière identique à la présentation des précédents résultats, les caractéristiques de la microstructure de la ferrite des deux aciers sont indiquées dans le tableau 4.20.

Ce tableau montre que si la décomposition α/α' semble plus avancées dans le « matériau A », la précipitation de la phase de type « G » semble quant à elle retardée.

Afin de mettre en avant un éventuel effet de « fondeur », il est judicieux de positionner les caractéristiques de ces deux échantillons par rapport à celles des matériaux étudiés précédemment, c'est-à-dire de connaître la position de ces matériaux dans les courbes d'évolutions des propriétés établies dans la première partie.

Tableau 4.20 : Caractérisation de la ferrite de l'échantillon CM100A et CM100B.

	CM323/100A	CM323/100B
Microstructure α/α'		
V	0,77	0,59
$\lambda_{\text{moyen Cr}}$ (nm)	4,0	3,6
Rayon du tube (nm)	0,8	0,7
$\Delta\text{Cr}_{\text{moy}}$	21,1	18,9
$\Delta\text{Cr}_{\text{max}}$	67	59
Phase G		
R_{moyen} (nm)	1,1	1,3
Fraction volumique (%)	4,3	8,1
Densité d'amas (m^{-3})	$6,7 \cdot 10^{24}$	$8,0 \cdot 10^{24}$

Tableau 4.21 : Composition de la ferrite de l'échantillon CM323/130A

Composition	Ferrite	Nominale
	% at.	% at.
Si	$2,08 \pm 0,028$	2,29
C	[0]*	0,17
P	$0,07 \pm 0,01$	/
Cr	$26,24 \pm 0,09$	22,45
Fe	$63,09 \pm 0,10$	64,07
Mn	$0,54 \pm 0,01$	0,70
Ni	$5,89 \pm 0,05$	8,73
Mo	$1,92 \pm 0,03$	1,46
N	N.D.**	0,13
V	$0,03 \pm 0,01$	/
Co	$0,10 \pm 0,01$	/
Cu	$0,03 \pm 0,01$	/
As	$0,01 \pm 0,01$	/

*[0] : Non détecté par la sonde atomique.

**N.D. : Non Détectable par la sonde atomique.

Néanmoins, avant de s'intéresser à ces graphiques, il est essentiel de présenter les résultats issus de l'étude d'un troisième matériau. Ce matériau a été élaboré par le fondeur A mais avec une composition d'alliage proche de celle utilisée par le fondeur B. L'ensemble des compositions sont résumées dans les tableaux 4.21 et 4.22. Le terme « composition d'alliage » se réfère à la concentration chimique de chaque espèce et non pas à la notion de chrome équivalent. Des matériaux peuvent présenter des valeurs de chrome équivalent identiques

avec des variations intrinsèques pour les différentes espèces chimiques comme nous l'avons déjà mentionné plus haut.

Cet échantillon, que nous noterons CM323/130A provient d'un coude moulé de centrale nucléaire vieillit 133 920 h. Il a été élaboré par le fondeur A. Les caractéristiques sont résumées dans le tableau 4.23.

Tableau 4.22 : Composition des phases α et α' et précipités de type « G » dans l'échantillon CM323/130A.

	CM323/130A		
	Phase α	Phase α'	Phase G
	% at.	% at.	% at.
Si	1,4 ± 0,1	2,1 ± 0,1	8,7 ± 0,2
Cr	18,0 ± 0,1	37,2 ± 0,1	17,1 ± 0,2
Mo	1,7 ± 0,1	2,0 ± 0,1	3,3 ± 0,1
Mn	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	3,6 ± 0,1
Ni	4,1 ± 0,1	4,2 ± 0,1	20,2 ± 0,3
Fe	74,6 ± 0,2	54,2 ± 0,2	47,2 ± 0,4

Tableau 4.23 : Caractéristiques de l'échantillon CM323/130A.

Acier	CM323/130A
Temps de vieillissement (h)	133 920
Température (°C)	323
Fondeur	A
Fraction volumique de ferrite* (%)	31
Chrome équivalent** (% massique)	24,9
Dureté Vickers HV 0,05	647
Résilience KCU à 20°C (daJ/cm ²)	1,2

* Fraction volumique de ferrite déterminée avec un ferritscope.

** Le chrome équivalent correspond à la somme des concentrations de chrome, de silicium et de molybdène.

Tableau 4.24 : Caractéristiques structurales de la ferrite de l'échantillon CM323/130A.

Microstructure α/α'	
V	0,66
$\lambda_{\text{moyen Cr}}$ (nm)	5,3
Rayon du tube (nm)	1,3
$\Delta\text{Cr}_{\text{mov}}$	19,2
$\Delta\text{Cr}_{\text{max}}$	67
Phase G	
R_{moyen} (nm)	1,2
Fraction volumique (%)	5,8
Densité d'amas (m ⁻³)	8,0.10 ²⁴

L'analyse de cet échantillon a permis d'en donner les caractéristiques microstructurales présentées dans le tableau 4.24.

Nous ne discuterons pas ici des caractéristiques de cet échantillon. Il est intéressant de grouper maintenant l'ensemble des données pour en extraire une analyse plus fine.

3-3- Discussions des résultats

Afin d'observer un effet de la provenance du matériau, l'ensemble des caractéristiques sont groupées sur les figures 4.33. Pour rappel, l'acier CM323/160, les lingots L et L' ont comme fondeur A. Les points (▲ et ▲) correspondent aux deux matériaux de temps de vieillissement différents du fondeur A. Le point Δ correspond au matériau du fondeur B.

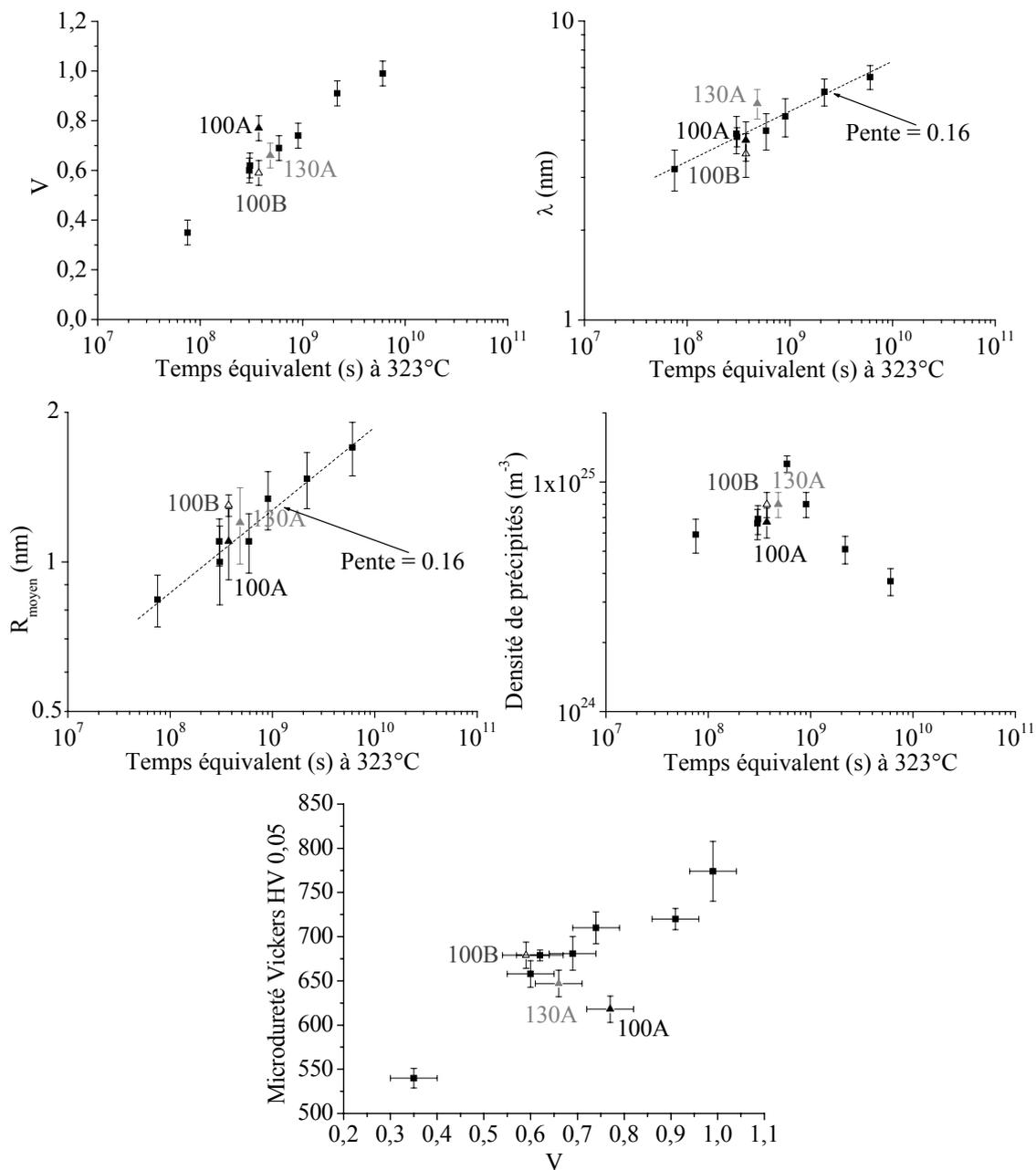


Figure 4.33 : Graphes présentant l'évolution des propriétés de l'ensemble des échantillons étudiés (temps équivalent à 323°C). Les lettres A et B représentent deux origines de matériaux différentes (deux fondeurs). Le point ▲ représente le matériau CM323/100A, le point ▲ le matériau CM323/130A et le point Δ le matériau CM323/100B.

La lecture de ces graphiques montre que, si l'on prend pour référence les données de la cinétique précédente, aux incertitudes de mesures près, les données correspondant aux échantillons CM323/130A et CM323/100B s'accordent raisonnablement avec l'évolution de l'ensemble des caractéristiques de la microstructure alors qu'ils sont issus de différents fondeurs. En revanche, on note un écart du point représentatif du matériau CM323/100A sur les courbes du paramètre V en fonction du temps de vieillissement et de la microdureté en fonction du paramètre V, alors que cet échantillon est issu du même fondeur que celui de l'échantillon CM323/130A. Ceci montre que l'origine du matériau (le fondeur) n'est pas un point important. Il existe un écart plus important entre les deux aciers issus du fondeur A qu'entre les aciers CM323/130A et CM323/100B issus de deux fondeurs différents.

Afin d'analyser plus finement ces différences, le tableau 4.25 rassemble l'ensemble des caractéristiques structurales de tous les échantillons analysés.

Tableau 4.25 : Rappel des caractéristiques structurales des différents échantillons analysés dans ce programme.
La colonne jaune donne les caractéristiques de l'échantillon dont l'évolution des caractéristiques s'éloigne le plus du comportement moyen.

Acier	CM323 /130A	CM323 /100A	CM323 /100B	L350 /72	L'350 /200	L325 /72	CM323 /160
Temps de vieillissement (h)	133 920	103 635	103 635	72 000	200 000	72 000	163 219
Température (°C)	323	323	323	350	350	325	323
Fraction volumique de ferrite* (%)	31	23	23	30	19	30	30
Chrome équivalent** (% massique)	24,9	24,1	24,2	24,7	23,9	24,7	24,5
Dureté Vickers de la ferrite HV 0,05	647	618	679	720	774	679	681
Résilience KCU à 20°C (daJ/cm ²)	1,2	3	4,7	/	4,1	1,65	1,5

* Fraction volumique de ferrite déterminée avec un ferritscope.

** Le chrome équivalent correspond à la somme des concentrations de chrome, de silicium et de molybdène.

Des données structurales du tableau 4.25, il ressort que la fraction volumique de ferrite n'influence pas l'évolution de la structure de la ferrite. Des échantillons présentant entre 19 et 31% de ferrite ont des structures dont les caractéristiques évoluent de manière similaire.

Des variations de chrome équivalent entre 23,9% et 24,9% n'influence pas non plus de façon significative l'évolution de la structure de la ferrite.

Il est enfin encore une fois remarquable que, à caractéristiques de phase de type « G » équivalentes, des variations de propriétés, telle la dureté, sont observées. Ceci minimise donc encore, comme nous l'avons montré dans la première partie, l'importance de la phase de type « G » sur les caractéristiques de dureté.

Quel est donc le paramètre pertinent permettant d'expliquer des différences de comportement ?

Afin d'alimenter cette discussion, les compositions chimiques nominales et les compositions mesurées des phases ferritiques de tous les matériaux étudiés sont regroupées dans le tableau 4.26

Tableau 4.26 : Rappel des compositions nominales des aciers (Nom) et compositions mesurées de la ferrite dans les différents échantillons analysés dans ce programme.

Attention, le chrome équivalent est donné par la somme des concentrations atomiques.

Toutes les valeurs données dans le tableau sont des pourcentages atomiques.

	Nom	CM323 /100A	Nom	CM323 /100B	Nom	CM323 /130A	Nom	CM323 /160	Nom	L325 /72	L350 /72	Nom	L'350 /200
Eléments majoritaires													
Cr	21,7	28,01	21,73	25,91	22,4	26,24	22,27	27,33	22,27	27,36	27,26	21,29	27,51
Fe	64,0	62,53	63,92	63,53	64,07	63,09	63,88	61,78	63,88	61,66	61,89	62,95	60,81
Mn	0,85	0,66	0,49	0,37	0,70	0,54	0,66	0,58	0,66	0,54	0,55	0,81	0,70
Ni	9,70	4,99	9,77	5,98	8,73	5,89	9,20	5,61	9,20	5,45	5,53	10,97	5,48
Mo	1,51	2,07	1,48	1,89	1,46	1,92	1,49	2,03	1,49	2,13	2,05	1,43	2,57
Si	1,85	1,57	2,28	2,18	2,29	2,08	2,20	2,33	2,20	2,54	2,37	2,19	2,62
Cr-éq	25,06		25,49		26,15		25,96		25,96			24,91	
Eléments minoritaires													
N		0,17		0,16		0,13	0,15		0,15			0,15	
V	0,06	/	0,05	/	0,03	/	/	0,04	/	0,03	0,04	/	0,04
Co	0,01	/	0,02	/	0,10	/	/	0,06	/	0,04	0,01	/	0,06
Cu	0,03	/	0,02	/	0,03	/	/	0,05	/	0,01	0,06	/	0,05
As	0,01	/	0,01	/	0,01	/	/	0,01	/	0,01	0,07	/	0,01
C		0,15		0,17		0,17	0,15		0,15			0,15	0,02
Al							/	0,08	/	0,08	0,09	/	0,03
P	0,05	/	0,05	/	0,07	/	/	0,10	/	0,16	0,08	0,06	0,11

On observe que le matériau CM323/100A, celui là même dont les caractéristiques mécaniques s'écartent du comportement moyen, présente la plus basse teneur nominale en silicium ainsi que la plus basse teneur en silicium mesurée dans la ferrite. Avec une tendance

moins marquée, le même comportement est observé pour le nickel uniquement au niveau de la composition de la ferrite.

Ainsi, le bilan de cette approche semble montrer que la différence de comportement entre deux matériaux n'est pas due à :

- i) l'origine (fondeur) et donc au traitement thermo-mécanique d'élaboration
- ii) la fraction volumique de ferrite du matériau
- iii) la teneur en chrome équivalent (dans des variations raisonnables!)
- iv) la précipitation de la phase de type « G »

En revanche, il semble que les propriétés de la structure ferritique soient pilotées par :

i) la concentration des espèces : 1) Si, 2) Ni. Le numéro pouvant être un ordre d'importance.

ii) l'état d'avancement de la décomposition α/α' (paramètre V).

Cette nouvelle approche doit être validée par l'exploitation d'une large base de données. Un croisement dynamique des données : HV 0,05 (microdureté de la ferrite), temps, %Si, doit permettre de confirmer les hypothèses posées.

4- Effet du re-vieillissement

L'effet du re-vieillissement des coudes moulés après dépose a été étudié. Ces re-vieillissements (ou traitements thermiques supplémentaires en laboratoire après dépose) ont été réalisés à des températures plus élevées que celles représentatives des conditions d'utilisation des coudes. Ceci permet d'accélérer le vieillissement et éventuellement d'extrapoler le comportement des aciers pour de longues échéances. Les deux aciers étudiés précédemment, à savoir les aciers CM323/100A et CM323/100B, ont été re-vieillis à deux températures différentes : 350°C et 400°C.

4-1- Re-vieillissement à 350°C

Le tableau 4.27, rassemble les caractéristiques « matériaux » et « traitements ». Afin de conserver une notation cohérente avec les précédentes, nous noterons ces matériaux re-vieillis : CM323/100/R (350 ou 400)/(A ou B). La durée du traitement de re-vieillissement à 350°C est de 60 000 h. En terme de temps équivalent, selon l'approche développée dans la partie 2, 60 000 h de vieillissement à 350°C correspondent à 500 000 h de vieillissement à 323°C.

Il est nécessaire de remarquer ici que le temps équivalent est calculé à partir d'une énergie d'activation déterminée dans la partie 2 de ce travail. Or, nous l'avons vu précédemment, si le matériau CM323/100B se comporte de façon analogue à l'ensemble des matériaux étudiés, le matériau CM323/100A s'en écarte légèrement. Il est possible que le temps équivalent ne soit qu'une approximation pour ce matériau.

Tableau 4.27 : Description des échantillons étudiés.

Acier		CM323/100/R350/A	CM323/100/R350/B
Vieillissement sur site	Température	323°C	323°C
	Temps	103 635 h	103 635 h
Vieillissement après la dépose (R350)	Température	350°C	350°C
	Temps	60 000 h	60 000 h
Fondeur		A	B
Fraction volumique de ferrite* (%)		23	23
Chrome équivalent** (% massique)		24,1	24,2

* Fraction volumique de ferrite déterminée par le ferritscope.

** Le chrome équivalent correspond à la somme des concentrations de chrome, de silicium et de molybdène.

Les compositions nominales des deux aciers ainsi que les compositions de la ferrite, analysées par sonde atomique sont reportées dans le tableau 4.28.

Tableau 4.28 : Compositions de la ferrite des échantillons CM323/100/R350/A et CM323/100/R350/B

Composition	CM323/100/R350/A		CM323/100/R350/B	
	Ferrite	Nominale	Ferrite	Nominale
	% at.	% at.	% at.	% at.
Si	1,80 ± 0,02	1,85	2,27 ± 0,01	2,28
C	[0]*	0,15	[0]*	0,17
P	0,05 ± 0,01	/	0,05 ± 0,01	/
Cr	27,02 ± 0,08	21,7	25,91 ± 0,07	21,73
Fe	62,74 ± 0,09	64,0	63,79 ± 0,10	63,92
Mn	0,70 ± 0,02	0,85	0,44 ± 0,02	0,49
Ni	5,47 ± 0,04	9,70	5,64 ± 0,03	9,77
Mo	2,11 ± 0,03	1,51	1,80 ± 0,02	1,48
N	N.D.**	0,17	N.D.**	0,16
V	0,06 ± 0,01	/	0,05 ± 0,01	/
Co	0,01 ± 0,01	/	0,02 ± 0,01	/
Cu	0,03 ± 0,01	/	0,02 ± 0,01	/
As	0,01 ± 0,01	/	0,01 ± 0,01	/

*[0] : Non détecté par la sonde atomique.

**N.D. : Non Détectable par la sonde atomique.

Afin de mettre en avant l'effet du re-vieillissement, les compositions des phases avant et après re-vieillissement sont données dans le tableau 4.29. Le tableau 4.30 donne l'ensemble de ces données pour le matériau « B ».

Tableau 4.29 : Composition des phases α , α' et des précipités de type « G » dans les matériaux CM323/100A et CM323/100/R350/A

	CM323/100A			CM323/100/R350/A		
	Phase α	Phase α'	Phase G	Phase α	Phase α'	Phase G
	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.
Si	1,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1	9,3 ± 0,2	0,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1	9,9 ± 0,2
Cr	17,2 ± 0,1	38,3 ± 0,1	19,2 ± 0,2	15,4 ± 0,1	41,4 ± 0,1	16,7 ± 0,2
Mo	1,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	3,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1	2,4 ± 0,1	5,0 ± 0,1
Mn	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1	4,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,1	4,6 ± 0,1
Ni	3,8 ± 0,1	3,7 ± 0,1	21,0 ± 0,3	3,4 ± 0,1	3,7 ± 0,1	23,1 ± 0,3
Fe	76,4 ± 0,2	53,8 ± 0,2	42,8 ± 0,4	78,9 ± 0,2	50,3 ± 0,2	40,6 ± 0,4

Tableau 4.30 : Composition des phases α , α' et des précipités de type « G » dans les matériaux CM323/100B et CM323/100/R350/B

	CM323/100B			CM323/100/R350/B		
	Phase α	Phase α'	Phase G	Phase α	Phase α'	Phase G
	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.
Si	1,3 ± 0,1	2,0 ± 0,1	8,6 ± 0,3	0,9 ± 0,1	1,6 ± 0,1	9,9 ± 0,3
Cr	16,3 ± 0,3	38,0 ± 0,3	17,4 ± 0,3	14,2 ± 0,3	41,4 ± 0,3	15,6 ± 0,3
Mo	1,7 ± 0,1	2,6 ± 0,1	3,7 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,7 ± 0,1	5,3 ± 0,2
Mn	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	4,3 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	4,4 ± 0,2
Ni	5,2 ± 0,1	5,0 ± 0,2	21,6 ± 0,4	5,3 ± 0,1	4,8 ± 0,2	23,9 ± 0,4
Fe	75,5 ± 0,3	52,3 ± 0,4	44,5 ± 0,5	78,4 ± 0,3	50,3 ± 0,4	41,0 ± 0,5

Dans les deux aciers re-vieillis, la partition du Fe et du Cr entre les phases α et α' s'accroît. Les mécanismes de vieillissement étant identiques à 325°C ou à 350°C, ce constat est normal. Les concentrations en Ni, Si, Mn et Mo varient peu d'une phase à l'autre. Comme nous l'avons précisé précédemment, l'enrichissement en solutés de la phase de type « G » ne peut pas provoquer un effondrement de la teneur en ces éléments dans les phases α et α' , la fraction volumique de phase précipitée étant trop faible.

Après le re-vieillissement, les précipités s'appauvrissent encore plus en Fe et en Cr et s'enrichissent en Ni, Si, Mn et Mo. Le tableau 4.31, donne le pourcentage d'augmentation de la concentration des solutés avant et après re-vieillissement.

Tableau 4.31 : Pourcentage d'augmentation des solutés avant et après le re-vieillissement dans les aciers CM323/100A et CM323/100B.

	CM323/100A ↓ CM323/100/R350/A	CM323/100B ↓ CM323/100/R350/B
Si (%)	6,45	15,12
Mo (%)	42,86	43,24
Mn (%)	6,98	2,33
Ni (%)	10,00	10,65

Une augmentation plus importante de la concentration en Mo est observée après re-vieillissement. Le Mo ayant une mobilité plus faible que les autres espèces chimiques, cette augmentation marque fortement son apparition dans les précipités aux temps longs. Ces résultats sont en accords avec les observations de Danoix et al. [DAN 92] qui observaient un faible enrichissement en Mo dans la phase G pour des temps de vieillissement plus courts.

Dans le tableau 4.32, sont reportées les valeurs caractérisant les phases α et α' et les précipités. L'ensemble des paramètres montre un état de décomposition plus avancé tant en ce qui concerne la décomposition spinodale que la précipitation de la phase de type « G ».

Tableau 4.32 : Caractéristiques structurales de la ferrite des échantillons déposés et re-vieillis à 350°C.

	CM323/100A	CM323/100/R350/A	CM323/100B	CM323/100/R350/B
Microstructure α/α'				
V	0,77	0,91	0,59	1,04
$\lambda_{\text{moyen Cr}}$ (nm)	4,0	5,7	3,6	6,1
Rayon du tube (nm)	0,8	1,1	0,7	1,2
ΔCr_{moy}	21,1	26,0	18,9	27,2
ΔCr_{max}	67	71	59	69
Phase G				
R_{moyen} (nm)	1,1	1,3	1,3	1,5
Fraction volumique (%)	4,3	7,5	8,1	10,9
Densité d'amas (m^{-3})	$6,7 \cdot 10^{24}$	$7,0 \cdot 10^{24}$	$8,0 \cdot 10^{24}$	$6,3 \cdot 10^{24}$

Le re-vieillissement à 350°C permettant simplement d'accélérer le vieillissement à 323°C (même mécanisme de décomposition), les caractéristiques de ces microstructures peuvent être ajoutées aux graphiques précédents (figure 4.34).

Le re-vieillissement des deux aciers diminue les différences observées aux temps plus courts. En effet, l'écart relatif du paramètre V, entre les deux matériaux, était de 31 % après dépose, et n'est plus que de 13 % après re-vieillissement. L'écart relatif de la longueur d'onde moyenne (λ_{moyen}) était de 11 % après dépose et n'est plus que 7 % après re-vieillissement. Les

valeurs de microdureté n'étant pas connues, il n'est pas possible ici d'ajouter les points au graphique (Hv, V) représentatifs de ces aciers.

Ces résultats indiquent que si une différence d'évolution peut être observée entre matériaux aux temps courts, cet effet s'estompe aux temps longs de vieillissement.

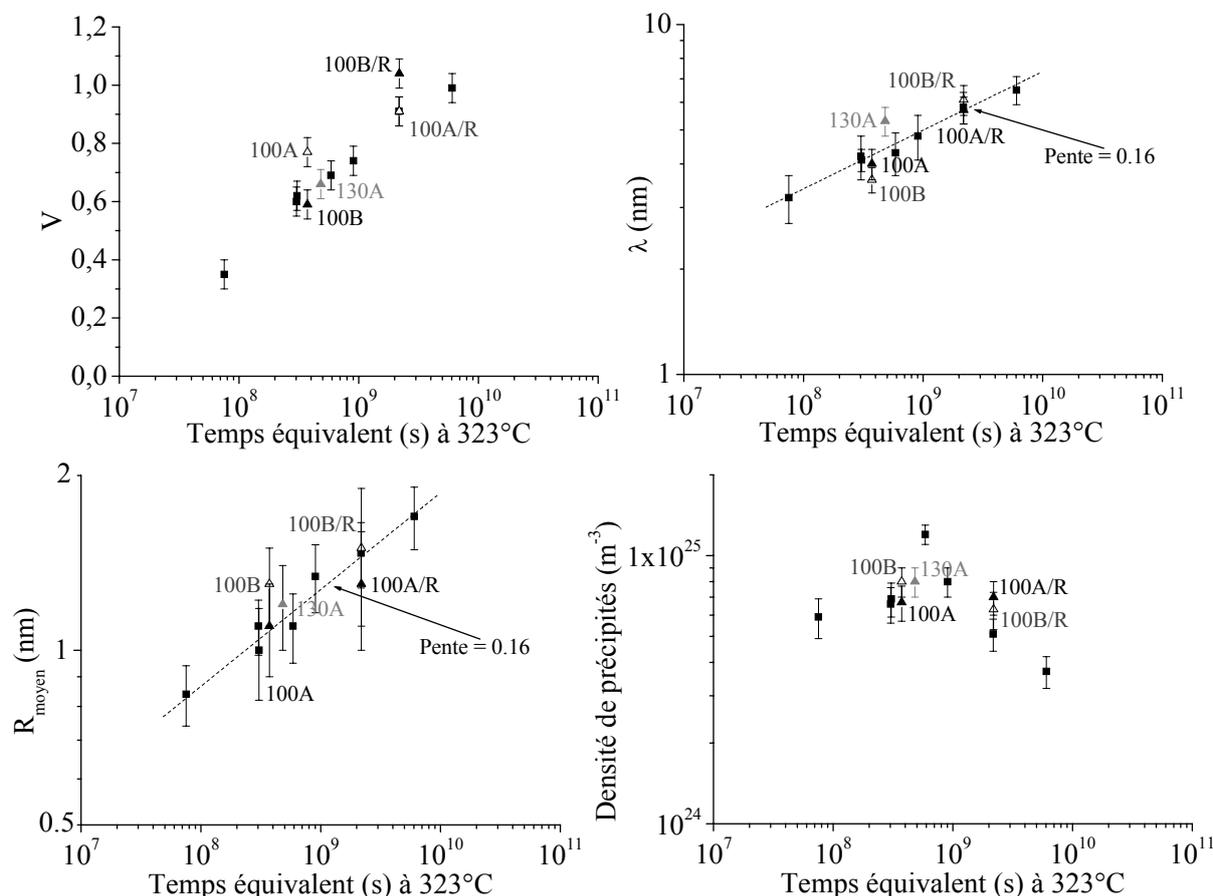


Figure 4.34 : Evolution des caractéristiques de la structure des différents matériaux étudiés.
L'échelle de temps est ramenée au temps équivalent à 323°C.

4-2- Re-vieillissement à 400°C

Les conditions de vieillissement et de re-vieillissement des aciers CM323/100/R400/A et CM323/100/R400/B sont données dans le tableau 4.33. La durée du re-vieillissement à 400°C est de 15 000 h. Le vieillissement à 400°C n'étant pas représentatif d'un vieillissement à 323°C, une durée équivalente ne peut pas être calculée. Ce point est discuté à la fin de cette partie.

Les valeurs des résiliences et celles de microduretés des deux aciers après re-vieillissement sont très proches.

Tableau 4.33 : Description des paramètres « matériaux »
 et « traitement » pour les échantillons re-vieillis à 400°C.

Acier		CM323/100/R400/A	CM323/100/R400/B
Vieillissement sur site	Température	323°C	323°C
	Temps	103 635 h	103 635 h
Vieillissement après la dépose (R400)	Température	400°C	400°C
	Temps	15 000 h	15 000 h
Fondeur		A	B
Fraction volumique de ferrite* (%)		23	23
Chrome équivalent** (% massique)		24,1	24,2
Dureté Vickers de la ferrite HV 0,05		780	808
Résilience KCU à 20°C (daJ/cm ²)		2,8	2,7

* Fraction volumique de ferrite déterminée par le ferritscope.

** Le chrome équivalent correspond à la somme des concentrations de chrome, de silicium et de molybdène.

Dans le tableau 4.34, la concentration nominale des aciers ainsi que la composition de la ferrite des deux aciers après re-vieillissement sont données.

Tableau 4.34 : Compositions de la ferrite des échantillons re-vieillis à 400°C pendant 15 000 h.

Composition	CM323/100/R400/A		CM323/100/R400B	
	Ferrite	Nominale	Ferrite	Nominale
	% at.	% at.	% at.	% at.
Si	1,89 ± 0,04	1,85	1,97 ± 0,03	2,28
C	0,07 ± 0,01	0,15	0,10 ± 0,01	0,17
P	0,05 ± 0,01	/	0,04 ± 0,01	/
Cr	25,19 ± 0,12	21,7	25,73 ± 0,10	21,73
Fe	63,10 ± 0,13	64,0	63,84 ± 0,11	63,92
Mn	0,82 ± 0,03	0,85	0,49 ± 0,02	0,49
Ni	6,59 ± 0,07	9,70	6,51 ± 0,07	9,77
Mo	2,16 ± 0,04	1,51	2,26 ± 0,03	1,48
N	N.D.*	0,17	N.D.*	0,16
V	0,05 ± 0,01	/	0,04 ± 0,01	/
Co	0,01 ± 0,01	/	0,01 ± 0,01	/
Cu	0,02 ± 0,01	/	0,01 ± 0,01	/
As	0,01 ± 0,01	/	0,01 ± 0,01	/

*N.D. : Non Détectable par la sonde atomique.

Le point important à noter ici est que, contrairement à toutes les analyses faites pour des temps inférieurs à 200 000 h mais comme nous l'avons constaté après 200 000 h de vieillissement à 325°C, le pourcentage de carbone mesuré est supérieur à la limite de détection de la sonde atomique. Le carbone est clairement identifié sur les spectres de masses.

La distribution 3D des atomes de carbone et celles de chaque élément possédant une concentration moyenne dans la ferrite supérieure à 0,5 % at. sont présentées sur les figures 4.35 et 4.36 pour les deux matériaux respectivement.

Si l'on retrouve les structures caractéristiques de la décomposition de ces systèmes (phases α et α' et précipités de type « G »), la présence des atomes de carbone est clairement révélée et leur répartition s'avère hétérogène. Cet élément se retrouve majoritairement localisé au niveau des précipités.

Les compositions des phases α , α' et des précipités sont reportées dans les tableaux 4.35 et 4.36.

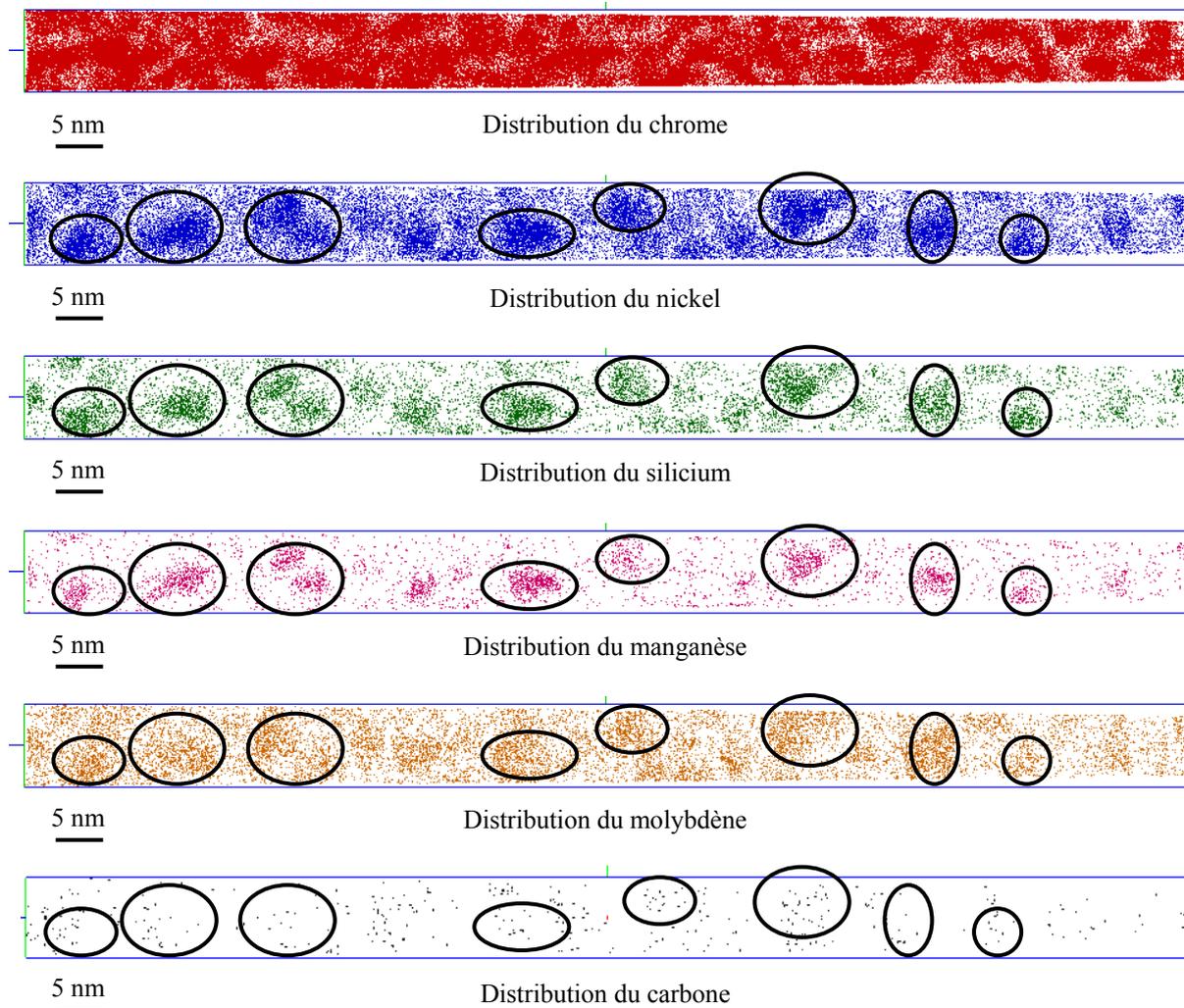


Figure 4.35 : Distribution des éléments d'alliages dans le matériau CM323/100/R400/A

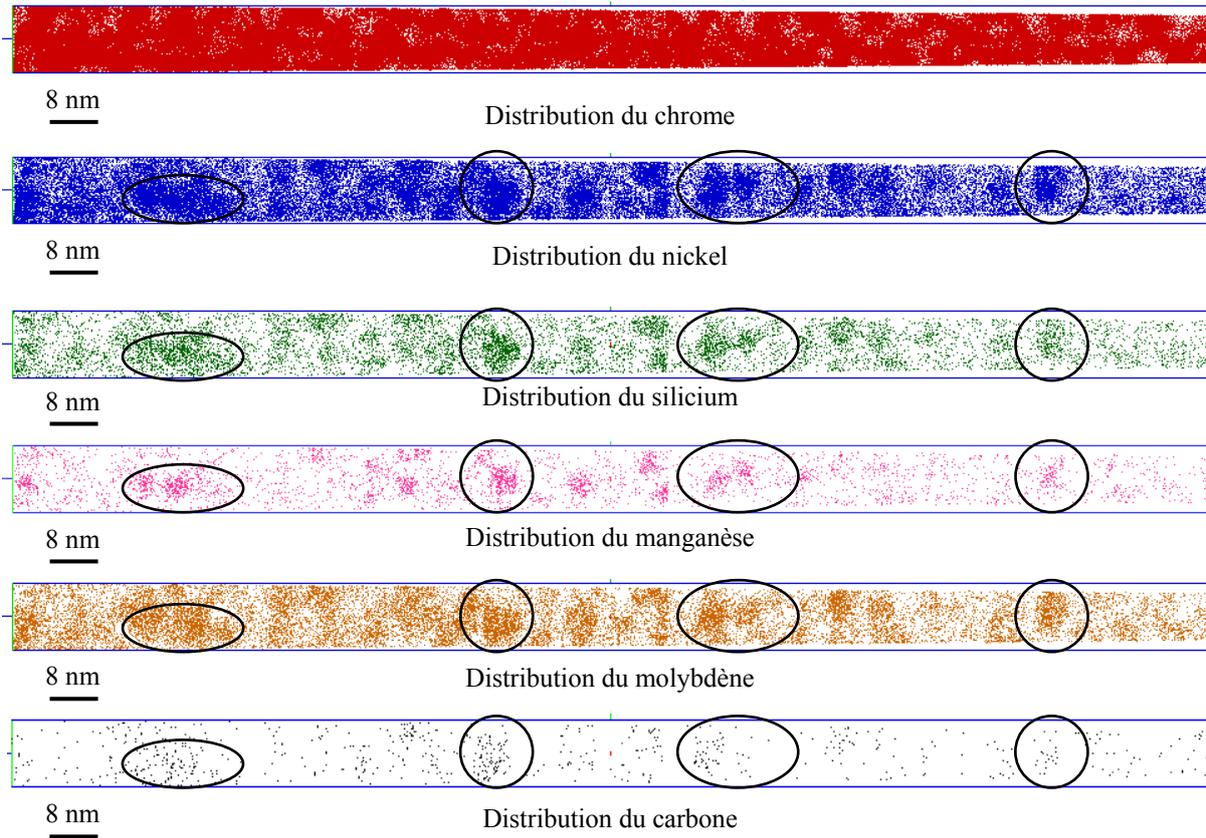


Figure 4.36 : Distribution des éléments d'alliage dans le matériau CM323/100/R400/B

Tableau 4.35 : Composition des phases α , α' et des précipités de type « G » dans les aciers « A » re-vieillis à 400°C

	CM323/100A			CM323/100/R400/A		
	Phase α	Phase α'	Phase G	Phase α	Phase α'	Phase G
	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.
Si	1,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1	9,3 ± 0,2	0,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	9,5 ± 0,2
C	[0]*	[0]*	[0]*	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,23 ± 0,04
Cr	17,2 ± 0,1	38,3 ± 0,1	19,2 ± 0,2	11,4 ± 0,1	51,0 ± 0,2	15,3 ± 0,2
Mo	1,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	3,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,9 ± 0,1	7,8 ± 0,1
Mn	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1	4,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,1	4,8 ± 0,1
Ni	3,8 ± 0,1	3,7 ± 0,1	21,0 ± 0,3	4,0 ± 0,1	3,9 ± 0,1	25,5 ± 0,3
Fe	76,4 ± 0,2	53,8 ± 0,2	42,8 ± 0,4	82,4 ± 0,2	41,0 ± 0,2	36,1 ± 0,4

*[0] : Non détecté par la sonde atomique.

En ce qui concerne les phases α et α' , une forte redistribution des éléments Cr et Fe est observée entre les phases α et α' . Cette redistribution est plus marquée que lors du re-vieillissement à 350°C. Ceci montre, comme attendu, que le re-vieillissement à 400°C entraîne un état de décomposition plus important qu'à 350°C.

Tableau 4.36 : Composition des phases α , α' et des précipités de type « G » dans les aciers « B » re-vieillis à 400°C.

	CM323/100B			CM323/100/R400/B		
	Phase α	Phase α'	Phase G	Phase α	Phase α'	Phase G
	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.	% at.
Si	1,3 ± 0,1	2,0 ± 0,1	8,6 ± 0,3	0,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1	9,2 ± 0,2
C	[0]*	[0]*	[0]*	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,34 ± 0,04
Cr	16,3 ± 0,3	38,0 ± 0,3	17,4 ± 0,3	11,1 ± 0,1	50,2 ± 0,2	16,9 ± 0,3
Mo	1,7 ± 0,1	2,6 ± 0,1	3,7 ± 0,2	1,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1	7,1 ± 0,2
Mn	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	4,3 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	4,8 ± 0,3
Ni	5,2 ± 0,1	5,0 ± 0,2	21,6 ± 0,4	4,8 ± 0,1	4,0 ± 0,2	22,7 ± 0,4
Fe	75,5 ± 0,3	52,3 ± 0,4	44,5 ± 0,5	81,9 ± 0,3	41,4 ± 0,4	38,5 ± 0,5

*[0] : Non détecté par la sonde atomique.

Comme dans le cas du revieillisement à 350°C, un appauvrissement en Fe et en Cr et un enrichissement en Ni, Si, Mn et Mo est observé dans les précipités de phase type « G ». Les pourcentage d'augmentation de ces derniers éléments sont donnés le tableau 4.37.

Tableau 4.37 : Pourcentage d'augmentation des solutés avant et après le re-vieillisement à 400°C dans les aciers CM323/100A et CM323/100B.

	CM323/100A	CM323/100B
	↓ CM323/100/R400/A	↓ CM323/100/R400/B
Si (%)	2,15	6,98
Mo (%)	122,86	91,89
Mn (%)	11,43	11,63
Ni (%)	21,43	5,09

Ces observations confirment que les précipités initialement enrichis en Ni, Si et Mn s'enrichissent ensuite en Mo. L'augmentation en Mo est bien plus marquée après un re-vieillisement à 400°C qu'après un re-vieillisement à 350°C.

L'ensemble des caractéristiques des microstructures de ces aciers sont reportés dans le tableau 4.38.

L'hypothèse émise dans l'étude du re-vieillisement à 350°C se confirme ici, après un re-vieillisement à 400°C. Les états de décomposition deviennent très proches. L'écart relatif du paramètre V tombe de 31% après dépose à 2% après le re-vieillisement. La diminution de l'écart est également observée pour la longueur d'onde moyenne de la décomposition qui passe de 11% à 3%.

Tableau 4.38 : Caractéristiques microstructurales des échantillons CM323/100A et CM323/100B re-vieillis à 400°C pendant 15 000 h.

	CM323/100A	CM323/100/R400/A	CM323/100B	CM323/100/R400/B
Microstructure α/α'				
V	0,77	1,29	0,59	1,32
$\lambda_{\text{moyen Cr}}$ (nm)	4,0	9,4	3,6	9,1
Rayon du tube (nm)	0,8	1,5	0,7	1,4
ΔCr_{moy}	21,1	40,0	18,9	39,0
ΔCr_{max}	67	79	59	78
Phase G				
R_{moyen} (nm)	1,1	1,9	1,3	1,7
Fraction volumique (%)	4,3	9,5	8,1	9,29
Densité d'amas (m^{-3})	$6,7 \cdot 10^{24}$	$2,5 \cdot 10^{24}$	$8,0 \cdot 10^{24}$	$2,2 \cdot 10^{24}$

Les paramètres qui caractérisent les précipités sont très similaires également après ce re-vieillissement à 400°C.

Alors qu'il était constaté que les aciers CM323/100A et CM323/100B avaient une microstructure différente après avoir été vieillis 103 635 h à 323°C, les résultats obtenus après les deux re-vieillissement (350°C et 400°C) indiquent une « convergence » des états de décomposition. L'ajout d'un re-vieillissement semble « gommer » les écarts observés entre les aciers déposés.

Les valeurs des microduretés des ferrites étant connues pour ces matériaux re-vieillis à 400°C et les valeurs des paramètres V ayant été déterminés, il est intéressant de regarder comment ces grandeurs évoluent par rapport aux précédentes. En effet, si les effets de recuit homogénéisent les différences de départ, une harmonisation peut être attendue.

Les évolutions de V en fonction de la microdureté sont reportées sur la figure 4.37. Sur cette figure, sont représentées les valeurs des matériaux étudiés dans la première partie de ce travail ainsi que celles provenant des échantillons issus de deux fondeurs différents et enfin les grandeurs des échantillons re-vieillis à 400°C.

Comme le montre cette figure, les caractéristiques de la microstructure des matériaux vieillis à des températures inférieures à 350°C sont différentes des caractéristiques des matériaux vieillis à 400°C. On notera que la ligne tracée en pointillée est simplement un guide pour l'œil et ne représente aucune tendance expliquée.

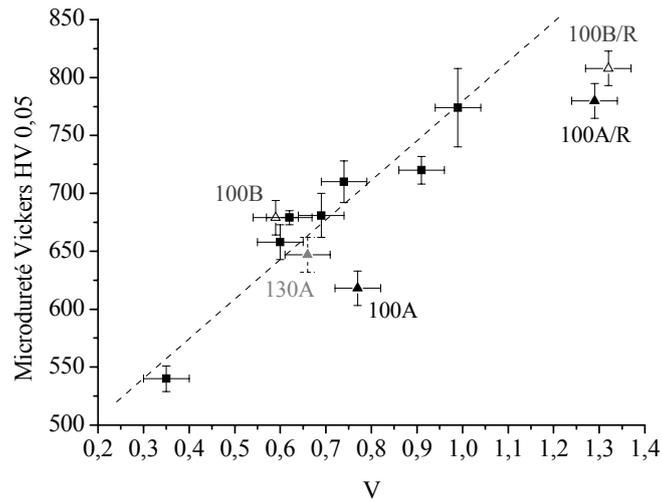


Figure 4.37 : Evolution des paramètres V selon la microdureté de la ferrite pour les échantillons L350, L'350/200, CM325/160, CM323/100A (▲), CM323/130A (▲), CM323/100B (Δ), CM323/100/R400/A (▲) et CM323/100/R400/B (Δ)

Dans la partie 2-2, il a été montré, qu'à 350°C, un équivalent temps/température existe, et que l'énergie d'activation mesurée permet d'anticiper l'évolution de la décomposition spinodale ainsi que de la précipitation intermétallique.

Il a été effectué les mêmes calculs pour les échantillons CM323/100/R400/A et /B afin de déterminer l'énergie d'activation nécessaire pour obtenir un équivalent temps/température 323°C/400°C. Contrairement à ce qui a été calculé à 350°C, il apparaît qu'à 400°C deux énergies d'activation sont nécessaires l'une associée à la décomposition spinodale et l'autre aux précipités de phase G. Ainsi l'énergie d'activation de la décomposition spinodale est estimée à 290 kJ/mol, pour les deux aciers étudiés, et celle de la précipitation de la phase G à 215 kJ/mol. Ceci confirme les doutes émis sur la représentativité des vieillissements à 400°C [DAN 91]. Il semble que les mécanismes de vieillissements à 400°C soient différents de ceux observés à 325°C et à 350°C. L'étude d'une cinétique à 400°C permettrait une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu à cette température.

5- Conclusion

Dans ce chapitre dédié aux aciers industriels (aciers austéno-ferritiques des coudes moulés du circuit primaire), différents échantillons issus de lingots ou de coude déposés, vieillis à différentes températures et élaborés par différents fondeurs, ont été étudiés. Les analyses chimiques et microstructurales exhaustives de la ferrite de ces matériaux ont permis d'apporter différentes informations.

- Les décompositions concomitantes spinodale α/α' et précipitation (phase « G ») ne peuvent se modéliser simplement.

L'étude de la cinétique à 350°C de l'acier austéno-ferritique (L350, L'350) a permis de montrer que, bien qu'évoluant selon un schéma classique de germination/croissance/coalescence, la précipitation de la phase de type « G » est un phénomène complexe. L'exposant de cette loi de croissance est proche de l'exposant classique admis pour la décomposition spinodale. Le mécanisme à l'origine de cette précipitation mérite encore de la réflexion.

- La précipitation de la phase de type « G » n'influence pas les propriétés de dureté de la ferrite des aciers austéno-ferritiques.

Les travaux de cette étude ont permis de mettre en avant le rôle négligeable de la phase « G » dans le durcissement de la ferrite, en comparaison au rôle joué par la formation des phases α et α' . En effet, bien que sa fraction volumique atteigne un palier (fraction volumique constante, densité numérique en chute et taille des particules en augmentation), la dureté mesurée de la ferrite augmente. La dureté de la ferrite est donc directement à relier à la longueur d'onde de la structure α/α' ou de manière plus fine au paramètre V. Ce paramètre relie intimement structure et chimie.

- L'origine (fondeurs ou traitement thermo-mécaniques d'élaboration) des matériaux n'influence pas l'évolution de la décomposition de la ferrite des aciers austéno-ferritiques.

L'étude de matériaux issus de deux fondeurs a permis de montrer que l'origine du matériau et donc la nature du traitement d'élaboration, n'influence pas l'évolution de la microstructure. De même, la fraction de ferrite ou la teneur en chrome équivalent (dans des variations raisonnables) n'influencent pas non plus l'évolution de la structure.

En revanche, dans les premiers stades de décompositions, les teneurs initiales en silicium ou nickel pourraient être à l'origine des différentes évolutions de la dureté. A un temps de vieillissement donné, une teneur en silicium faible est associée à une décomposition plus avancée et une dureté plus faible. L'analyse de bases de données devrait permettre de confirmer ce point.

- L'équivalent temps/température est adapté pour des températures inférieures à 350°C et reste valable pour des longs temps de vieillissement. Les vieillissements en laboratoire à 350°C permettent d'anticiper les vieillissements sur site à 323°C.

Comme il a déjà été montré, un équivalent temps/température peut être aisément adopté pour des vieillissements inférieurs à 350°C. Cette étude le montre à nouveau par des comparaisons directes des microstructures mais aussi après l'étude de matériaux re-vieillis à 350°C.

Il est confirmé ici que les re-vieillissements à 400°C ne permettent pas d'anticiper les vieillissements à plus basses températures. Une étude cinétique à 400°C permettra de conclure sur les mécanismes de décompositions observés à cette température.

L'étude des aciers re-vieillis a permis de mettre en évidence l'enrichissement progressif en Mo des précipités de phase de type « G ». La faible mobilité du Mo est certainement à associer à un enrichissement plus « lent ». Ceci est en accord avec les observations faites par Danoix et al. [DAN 92].

- La migration de carbone dans la ferrite est observée à 400°C.

La détection d'une quantité importante de carbone dans la ferrite des aciers re-vieillis à 400°C est à noter. Ce carbone est fortement localisé dans des particules de type « G ».

La présence de carbone n'a été observée qu'après un vieillissement très long de 200 000 h dans les échantillons vieillis à 350°C.

Cette « apparition » du C à 400°C ou à très long temps de vieillissement à plus basse température n'est pas un artefact expérimental. Le comportement différent du couple (V, HV 0,05) du matériau vieilli à 400°C et l'augmentation de la valeur de la résilience à 350°C après 200 000 h sont peut être directement reliés à ce phénomène de redistribution du carbone entre les phases austénitiques et ferritiques.

L'annexe 3 présente l'analyse de l'austénite des échantillons CM323/100A et CM323/100/R400/A. Après et avant re-vieillissement, aucune différence notable de composition n'est observée. De plus, la répartition du carbone semble homogène dans les deux cas. Ces analyses ne permettent pas d'expliquer l'« apparition » du C dans la ferrite, une étude plus approfondie sur l'austénite d'aciers vieillis plus longtemps (350°C et 400°C) apportera des éléments supplémentaires afin de conclure sur ce point.

Bibliographie

- [AUG 88] P. Auger, A. Menand, D. Blavette, *J. de Phys.*, C6, 49, 439 (1988).
- [AUG 90] P. Auger, F. Danoix, A. Menand, S. Bonnet, J. Bourgoïn, M. Guttman, *Mater. Sci. And Techn.*, 6, 301 (1990).
- [BEN 85] J. Bentley, M. K. Miller, S. S. Brenner, and J. A. Spitznagel: Proc. of 43rd Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America, G. W. Bailey, ed., San Francisco Press Inc., San Francisco, CA, pp. 328–329 (1985).
- [BIN 74] K. Binder, D. Stauffer, *Phys. Rev. Lett.*, 33, 1006 (1974).
- [BLA 88] D. Blavette, G. Grancher, A. Bostel, *J. de Phys.*, C6, 49, 433 (1988).
- [BON 90] S. Bonnet, J. Bourgoïn, J. Champredonde, D. Guttman, M. Gutmann, *Mat. Sci. and Tech.*, 6, 212 (1990).
- [BON 08] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, *Scripta Mater.*, 59, 1193 (2008).
- [BRO 90] J.E. Brown, Thèse de Doctorat, Université d'Oxford (1990).
- [CAT 90] F. Cattant et al., « Colloque International, contribution des expertises sur matériaux à la résolution des problèmes rencontrés dans les REP », Fontevraud 2, (1990).
- [DAN 91] F. Danoix, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1991).
- [DAN 92] F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, *Surf. Sc.*, 266, 364 (1992).
- [DAN 00] F. Danoix, P. Auger, *Materials Characterization*, 44, 177 (2000).
- [GRU 86] R. Grune, P. Haasen, *J. de Phys.*, C2, 47, 259 (1986).
- [HED 98] M. Hédin, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1998).
- [HYD 95] J.M. Hyde, M.K. Miller, A. Cerezo, G.D.W. Smith, *Appl. Surf. Sci.*, 87, 311 (1995).
- [LAN 75] J.S. Langer, M. Bar-on, H.D. Miller, *Phys. Rev. A*, 11, 1417 (1975).
- [MIL 88] A. Milehev, D.W. Heermann and K. Binder, *Acta. Metall.*, 36, 377(1988).
- [MIL 95] M.K. Miller, J.M. Hyde, A. Cerezo, G.D.W. Smith, *Applied Surface Science*, 87/88, 323 (1995).
- [VER 92] B. Verhaeghe, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1992).

[VIT 87] J.M. Vitek, Metall. Trans., 18A, 154 (1987).

Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse était double. D'une part, il consistait en la compréhension des vieillissements à très longue échéance des aciers austéno-ferritiques utilisés dans les coudes moulés de circuit primaire de centrale nucléaire (REP). Cette étude prolonge, renforce et éclaircie les premiers travaux réalisés il y a maintenant 18 ans à partir des mêmes aciers vieillis à des temps plus courts. D'autre part, il consistait à initier un travail de modélisation de la démixtion de la ferrite (α/α') par simulation Monte Carlo afin d'enrichir la compréhension des phénomènes mis en jeu et de permettre, dans le futur, de simuler la décomposition de la ferrite des aciers duplex. Une originalité de ce travail est que les études expérimentales par sonde atomique tomographique et les simulations numériques par méthode Monte Carlo sont réalisées à la même échelle : l'échelle de l'atome.

Comme il est rappelé dans le premier chapitre, l'évolution des propriétés mécaniques des aciers austéno-ferritiques est principalement due à la décomposition spinodale de la ferrite des aciers. Cette ferrite fortement saturée en chrome peut être modélisée dans un premier temps par un simple alliage binaire Fe-Cr. Ce système peut quant à lui être simulé par simulation Monte Carlo cinétique. Cette méthode de simulation est basée sur le mécanisme fondamental de diffusion qui est le plus généralement observé dans les métaux : la diffusion atomique par mécanisme lacunaire.

Les méthodes expérimentales (sonde atomique et microscopie ionique) et les méthodes de simulation (Monte Carlo) ont nécessité d'adapter des outils de traitement de données utilisables dans les deux cas. Ceci permet une comparaison directe des résultats obtenus. Par ailleurs, afin d'éviter une trop grande dépendance entre « expérimentateur » et « résultat », un outil spécifique a été créé minimisant l'intervention de l'expérimentateur dans le choix de paramètres arbitraires. Cet outil, présenté dans le second chapitre, permet d'accéder aux paramètres structuraux tels longueur d'onde, rayon de particule, rayon de spinodale, à partir

de données brutes. Cet outil possède aussi des limites et ne peut pas être utilisé dans l'analyse de tous les systèmes métallurgiques.

Les études expérimentales, dans le chapitre 3, ont été entreprises afin de paramétrer le modèle de simulation et de vérifier que celui-ci restituait quantitativement la métallurgie du système Fe-Cr. L'observation de l'enrichissement progressif en Cr de la phase α' aux cours du temps a permis de déduire que l'alliage Fe-20 % at. Cr vieilli à 500°C germe suivant la théorie de germination non-classique. Le régime observé lors de l'étude de cette cinétique (de 50h à 1067h à 500°C) est un régime de coalescence transitoire.

Les simulations réalisées dans l'alliage Fe-20 % at. Cr n'ont pas permis de mettre en évidence d'enrichissement progressif des précipités α' comme cela a été observé expérimentalement. De même, les simulations de la décomposition dans un alliage Fe-30 % at. Cr ont révélé la présence de zones ayant une composition proche de celle d'équilibre, observation qui n'a jamais été faite dans les aciers. Néanmoins, une analyse plus fine des résultats est nécessaire avant de conclure sur les capacités de ces simulations et/ou paramètres pour reproduire l'évolution progressive de la concentration en Cr dans la phase α' .

Le dernier chapitre, dédié aux aciers austéno-ferritique des centrale nucléaire, a permis de confirmer les conclusions des travaux précédents et d'en apporter de nouvelles. Le rôle sur la fragilisation de l'acier de la précipitation intermétallique de type « G » a pu être déterminé. Bien que dans les temps longs de vieillissements la densité de précipité de phase G chute fortement et que la fraction volumique de cette même phase semble atteindre un plateau, la microdureté de la ferrite continue d'augmenter. Cette augmentation peut être reliée facilement à l'augmentation du paramètre V de la décomposition spinodale. Ceci montre que la phase G n'influence pas ou peu la fragilisation de la ferrite.

Les travaux réalisés sur la cinétique L, L' et sur le coude moulé déposé CM323/160 a permis de confirmer la représentabilité des produits vieillis en laboratoire sur ceux vieillis sur site. L'évolution de la microstructure d'un acier vieilli sur site à 323°C peut donc être anticipée par le vieillissement d'un lingot à 350°C.

L'étude de la provenance des aciers a montré que la différence de traitement thermomécanique n'influence pas l'état de décomposition des aciers. En revanche, il est

possible que la teneur en Ni et en Si dans l'acier prédétermine la vitesse de décomposition de la ferrite et donc sa sensibilité à la fragilisation. Ce point nécessite des travaux supplémentaires.

Les résultats obtenus sur les re-vieillissements à 400°C ont confirmé que les vieillissements à cette température ne permettent pas d'anticiper les vieillissements à plus basses températures. A 400°C, les mécanismes de vieillissement semblent différents de ceux mis en jeux à plus basse température.

Il a été observé dans l'acier vieilli à 350°C pendant 200 000 h ainsi que dans les aciers re-vieillis à 400°C une concentration non négligeable de carbone. Les différences de comportement mécanique à 400°C et l'augmentation de la valeur de la résilience à 350°C après 200 000 h sont peut être directement reliés à la redistribution de carbone entre les phases ferritiques et austénitiques. L'analyse de l'austénite vieilli à 400°C n'a pas permis de conclure sur cette redistribution.

La simulation des alliages complexes par simulation Monte Carlo demande encore énormément de recherche. Il pourrait aussi être envisagé d'étudier l'influence de la taille des grains sur la décomposition. En effet, Brown [BRO 92] a évoqué la possibilité d'une influence de la taille de grains de la ferrite sur l'évolution de la décomposition spinodale. Des travaux récents de champ de phase [RAM 04] ouvrent la voix à ce type d'étude. La modélisation en champ de phase permettrait donc d'étudier la décomposition spinodale dans la ferrite et également d'aller plus loin en analysant l'influence des joints de grains ferrite/austénite sur cette décomposition.

Le travail présenté dans le chapitre 4 a permis d'enrichir la compréhension des mécanismes de décomposition dans les aciers austéno-ferritiques à très long temps de vieillissement. Toutefois, l'observation du carbone dans la ferrite des aciers vieillis à 400°C reste énigmatique : « D'où provient ce carbone et est ce qu'il migre dans tous les cas pour des temps long de vieillissement ? ». L'observation d'une quantité non négligeable de carbone dans l'acier vieilli très longtemps à 350°C (200 000 h) semble indiquer que le carbone migre quelque soit la température de vieillissement. L'étude d'une cinétique à 400°C en sonde atomique (analyse de l'austénite et de la ferrite) et en MET (Microscope Electronique à

Transmission) permettrait d'apporter des réponses quand à l'« origine » du carbone dans la ferrite et sa redistribution dans l'acier aux cours du temps.

Bibliographie

[BRO 90] J.E. Brown, Thèse de Doctorat, University of Oxford (1990).

[RAM 04] H. Ramanarayan, T. A. Abinandanan, Acta Mater., 52, 921 (2004).

Annexe 1

Préparation des échantillons

Dans le cas des aciers austéno-ferritiques, les échantillons sont extraits des éprouvettes qui ont servi aux tests de résilience. Dans le cas des alliages binaire Fe-Cr, les échantillons sont extraits des plaques (mesurant $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) qui ont été utilisées en DNPA par Jaquet [JAQ 00]. Ils sont préparés sous la forme d'une pointe par polissage électrochimique (méthode de l'anode soluble). Le principe de préparation par la méthode dite de « la double couche » [CHA 87, MIL 89] est représenté schématiquement figure A1.1. L'échantillon est découpé sous la forme d'une fine allumette de section carrée de quelques dixièmes de millimètre de côté. Cette allumette est plongée dans une couche mince d'électrolyte (75% acide acétique + 25% acide perchlorique) flottant sur un liquide inerte (Galden).

L'échantillon (anode) est porté à un potentiel positif de quelques dizaines de volts (≈ 30 volts) et plongé dans l'électrolyte jusqu'à ce qu'un col se forme dans la partie active du bain. Afin d'éviter une attaque préférentielle au niveau de l'interface électrolyte-air, il est nécessaire d'imprimer à l'anode un mouvement de va et vient (étape 1).

Lorsque le col formé est assez fin et allongé, l'échantillon est entièrement plongé dans un second électrolyte composé de 2% d'acide perchlorique et 98% d'éther monobutylique de l'éthylène glycol. Une tension de 7 volts est alors appliquée, jusqu'à ce que ce second polissage provoque la rupture de l'allumette au niveau du col. Le courant d'attaque est alors coupé dès que la rupture est observée (étape 2).

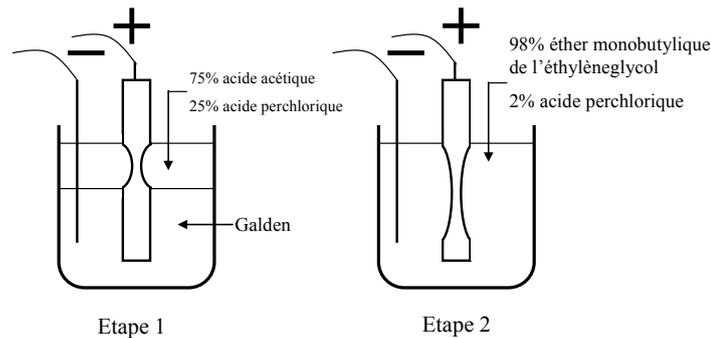


Figure A1.1 : Préparation des échantillons.

Par cette méthode, nous obtenons de façon reproductible des pointes dont le rayon de courbure varie de 10 à 50 nm. Le temps moyen de préparation d'une pointe est de 2 heures.

La nature de la phase (austénite ou ferrite) présente à l'apex de la pointe après rupture est a priori déterminée de façon aléatoire, proportionnellement au rapport des phases présentes dans le matériau. Sachant que l'acier contient de l'ordre de 30% volumique de ferrite, cela signifierait qu'il faudrait polir en moyenne 3 à 4 pointes pour obtenir une pointe dans la ferrite. L'intérêt de cette méthode de polissage réside dans le fait que c'est l'électrolyte, lors de la seconde étape, qui détermine en partie le lieu de la rupture. En effet, les conditions expérimentales choisies [DAN 91], lorsque la température est maintenue légèrement au-dessous 20°C, favorisent la rupture dans la phase ferritique de ces aciers. Le taux de réussite passe alors à environ 75%. Une fois rincée, l'échantillon est introduit dans l'enceinte à vide du microscope ionique.

Bibliographie

[DAN 91] F. Danoix, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1991).

[CHA 87] S. Chambreland, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1987).

[JAQ 00] V. Jaquet, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de Paris (2000).

[MIL 89] M. K. Miller, J. Phys., 50-C8, 247 (1989).

Annexe 2

Résultats de la cinétique Fe-Cr

Le but de cette annexe est de regrouper l'ensemble des résultats obtenus lors de l'analyse de la cinétique Fe - 20 % at. Cr (cf. chapitre 3). Ces résultats sont reportés dans le tableau A2.1.

Tableau A2.1 : Description des résultats de la cinétique.

Temps de vieillissement (h)	0	50	100	150	240	480	812	1067
Composition nominale (% at.)	20,63	20,55	20,31	19,43	19,30	19,13	19,11	19,12
Rayon moyen (nm)	/	0,95	1,20	1,40	1,63	1,96	2,31	2,53
Fraction de coagulation (%)	/	4,3	8,8	13,9	12,2	5,2	2,2	1,6
Concentration des précipités (% at.)	/	60,9	62,2	69,6	75,3	81,9	82,6	83,0
Concentration de la matrice (% at.)	/	18,9	17,8	16,5	16,3	14,8	14,3	14,2
Densité de précipités (m ⁻³)	/	5,1×10 ²⁴	4,1×10 ²⁴	4,1×10 ²⁴	2,7×10 ²⁴	1,7×10 ²⁴	1,3×10 ²⁴	1,1×10 ²⁴
Fraction volumique (%)	/	2,6	3,9	6,2	6,5	7,1	7,8	8,0

Annexe 3

Austénite des aciers CM323/100A et CM323/100/R400/A

Dans cette annexe, nous présentons les résultats des analyses de l'austénite pour les aciers CM323/100A et CM323/100/R400/A. Le tableau A3.1 rappelle les principales caractéristiques de ces aciers.

Tableau A3.1 : Description des paramètres « matériaux » et « traitement » pour les échantillons re-vieillis à 400°C.

Acier		CM323/100A	CM323/100/R400/A
Vieillessement sur site	Température	323°C	323°C
	Temps	103 635 h	103 635 h
Vieillessement après la dépose (R400)	Température	/	400°C
	Temps	/	15 000 h
Fondeur		A	A
Fraction volumique de ferrite* (%)		23	23
Chrome équivalent** (% massique)		24,1	24,1
Dureté Vickers de la ferrite HV 0,05		618	780
Résilience KCU à 20°C (daJ/cm ²)		3	2,8

* Fraction volumique de ferrite déterminée par le ferriscope.

** Le chrome équivalent correspond à la somme des concentrations de chrome, de silicium et de molybdène.

La concentration (% at.) des différentes espèces chimiques rencontrées dans les phases austénitiques sont reportées dans le tableau A3.2.

Aucune évolution de la composition de l'austénite n'est observée. La figure A3.1 montre la distribution du carbone dans les deux échantillons analysés.

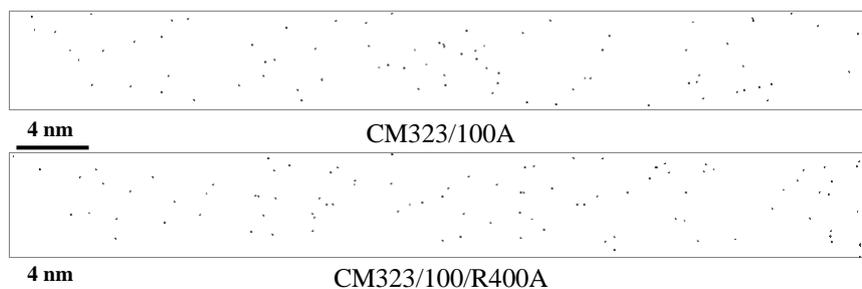


Figure A3.1 : Distribution du carbone dans l'austénite des échantillons CM323/100A et CM323/100/R400A (Volume de 6x6x50 nm³).

La distribution du carbone dans l'austénite des deux échantillons semble répartie de manière homogène.

Tableau A3.2 : Compositions de l'austénite des échantillons CM323/100A et CM323/100/R400/A.
La composition de l'acier est également rappelée.

	CM323/100A	CM323/100/R400A	Composition Nominale
	% at.	% at.	% at.
Si	2,27 ± 0,04	2,21 ± 0,04	1,85
C	0,16 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,15
P	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	/
Cr	21,50 ± 0,12	21,46 ± 0,12	21,7
Fe	64,21 ± 0,13	64,28 ± 0,13	64,0
Mn	0,71 ± 0,03	0,75 ± 0,03	0,85
Ni	11,12 ± 0,07	11,15 ± 0,07	9,70
Mo	1,26 ± 0,04	1,24 ± 0,04	1,51
N	N.D.*	N.D.*	0,17
V	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	/
Co	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	/
Cu	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	/
As	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	/

*N.D. : Non Détectable par la sonde atomique.

Embrittlement study of duplex stainless steels is a very important in order to predict the lifetime of primary circuits of nuclear power plant. Ferrite steels aged over 20 years, on-site, in laboratory and at different temperatures was analyzed by tomographic probe atom to assess the trend of aging of these materials with very long times. A more prospective work was also carried out, the aim was to model the decomposition of ferrite from austenitic-ferritic steels. The simulation of the decomposition of these steels are very complex, we initiated preliminary work in modelling the Fe-Cr alloys, because the decomposition of Fe and Cr in these steels is the main cause of their fragility.

To validate the parameters used in simulation, an experimental study of the decomposition of an alloy Fe-20% at. Cr aged at 500 ° C was performed. This experimental study has shown that a non-classical germination (NCG) is involved in this alloy. The performed simulations on the same alloy at the same temperature, did not reproduce the progressive enrichment of precipitated phase α' (characteristic of NCG).

The study of steels, aged over 20 years, has confirmed that the steel aged in laboratory are representative to steel aged in site ($T < 350$ ° C). Moreover, it has been shown that the G-phase (intermetallic precipitation at the interface α/α' phases) does not influence the embrittlement of the ferrite and the difference of thermo-mechanical treatment is not determinant of the variance decomposition observed in these steels.

Key words :

Fe-Cr

Duplex stainless steels

Spinodal decomposition

Monte Carlo simulation

G-Phase

Tomographic atom probe

Embrittlement

Phases separation

Comprendre l'origine de la fragilisation des aciers austéno-ferritiques utilisés dans les coudes moulés des circuits primaires des centrales nucléaires est une étape clé pour l'anticipation de leur vieillissement. Cette prédiction nécessite une caractérisation et une compréhension du mécanisme de transformation de phase à l'origine de ce constat : la décomposition de la ferrite. Ainsi, de façon duale, des ferrites d'aciers vieillis plus de 20 ans, sur site ou en laboratoire ainsi qu'à différentes températures, ont été analysées par sonde atomique tomographique et un travail de simulation de la décomposition de la ferrite d'alliages modèles Fe-Cr a été initié.

Afin de valider les paramètres utilisés en simulation Monte Carlo, une étude expérimentale de la démixtion d'un alliage Fe-20 % at. Cr vieilli à 500°C a été réalisée. Cette étude expérimentale a montré qu'un régime de germination non classique (GNC) intervient dans cet alliage. La simulation de la décomposition de la ferrite dans le même alliage, vieilli à la même température, n'a pas révélé l'enrichissement progressif des précipités de phase α' caractéristique de la GNC.

L'étude d'aciers vieillis plus de 20 ans a permis de confirmer que les aciers vieillis en laboratoire sont représentatifs de ceux vieillis sur site (pour $T < 350^\circ\text{C}$), que la phase G (précipitation intermétallique à l'interface des phases α/α') n'influence pas la fragilisation de la ferrite et que la différence de traitement thermomécanique n'est pas déterminante quant à l'écart de décomposition observé dans ces aciers.

Mots clés :

Fe-Cr

Acier austéno-ferritique

Décomposition spinodale

Simulation Monte Carlo

Phase G

Sonde atomique tomographique

Fragilisation

Séparation de phases