



HAL
open science

Évolution de la microstructure d'un acier inoxydable lean duplex lors du vieillissement

Jean-Yves Maetz

► **To cite this version:**

Jean-Yves Maetz. Évolution de la microstructure d'un acier inoxydable lean duplex lors du vieillissement. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0008 . tel-01080950

HAL Id: tel-01080950

<https://theses.hal.science/tel-01080950>

Submitted on 6 Nov 2014

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.

THÈSE

Évolution de la microstructure d'un acier inoxydable lean duplex lors du vieillissement

Présentée devant
l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir
le **GRADE DE DOCTEUR**

École doctorale :
Matériaux de Lyon

Spécialité :
Sciences des Matériaux

par
Jean-Yves MAETZ
Ingénieur

Thèse soutenue le 10 janvier 2014 devant la Commission d'examen

Jury

ANNA FRACZKIEWICZ	Directeur de recherche (LGF)	Président
MURIEL VÉRON	Professeur (SIMAP)	Rapporteur
PASCAL JACQUES	Professeur (IMAP)	Rapporteur
FRÉDÉRIC DANOIX	Chargé de recherche (GPM)	Examineur
CYRIL CAYRON	Docteur (CEA LITEN)	Examineur
XAVIER KLÉBER	Professeur (MATEIS)	Directeur
CATHERINE VERDU	Maître de conférences (MATEIS)	Directeur
SOPHIE CAZOTTES	Maître de conférences (MATEIS)	Directeur
JEAN-DENIS MITHIEUX	Docteur (APERAM)	Invité

MATEIS - UMR 5510 - INSA de Lyon
7, avenue Jean Capelle - 69621 Villeurbanne cedex (FRANCE)

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 65 55 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Samia VUILLERMOZ Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec : Renée EL MELHEM	Mme Sylvie CALABRETTO Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.ec-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

« Chaque cycliste, même débutant, sait
qu'à un moment ou un autre de sa vie
il aura rendez-vous
avec une portière de voiture. »

Paul Fournel

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été financé par une bourse du ministère, et s'est déroulé au sein du Laboratoire MATEIS (MATERiaux, Ingénierie et Sciences), en bi-appartenance dans les groupes SNMS (Structures, Nano- et Micro- Structures) et METAL (METaux et ALliages).

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres de mon jury et en particulier A. Fraczkiewicz pour avoir accepté d'être présidente du jury, M. Véron et P. Jacques pour avoir endossés le rôle de rapporteur et enfin J.D. Mithieux pour la minutie dont il a fait preuve pour corriger le manuscrit.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mes trois directeurs de thèse, qui m'ont offert la possibilité de développer mon goût pour la science des matériaux en m'offrant ce statut de doctorant. Merci Sophie pour m'avoir initié aux joies de la microscopie électronique et du développement photographique, pour ton enthousiasme communicatif et pour toujours avoir été derrière moi. Merci Catherine pour ton soutien scientifique et moral ainsi que pour m'avoir aidé à escalader des montagnes d'incertitudes et enfin merci Xavier pour tes conseils avisés, délicatement enrobés de franc-parlé.

Lors de ces trois années, j'ai particulièrement apprécié l'effervescence scientifique dans laquelle j'ai baigné. Je suis reconnaissant à Claude Esnouf pour m'avoir aidé à construire une pensée cristallographique et à Christopher Hutchinson pour m'avoir éveillé à l'intérêt de la thermodynamique. Un grand merci aussi à Michel Pérez pour son débordement de motivation dès lors que les mots transformation de phase ou montagne sont prononcés, à Cyril Cayron pour avoir aiguisé ma curiosité sur la transformation martensitique, à Eric l'animateur et Jérôme pour vos conseils en trois dimensions et bien sur à Thierry Douillard qui m'a fait rêver avec la nano-tomographie FIB. J'exprime aussi toute ma gratitude à Frédéric Danoix pour avoir accepté de réaliser des analyses de SAT dans le cadre de ce projet, ainsi qu'à toute l'équipe d'APERAM pour avoir partagé son expérience des aciers inoxydables avec moi. Je remercie aussi mes étudiants qui m'ont obligé à (essayer de) m'exprimer avec clarté et pédagogie, et en particulier Jean Ponson et Julien Boyers qui ont, dans leur labeur, contribué aux résultats de cette thèse lors de leur projet de fin d'étude. Je remercie aussi toutes les autres personnes avec qui j'ai pu collaborer ou qui m'ont apporté leur aide dans le cadre de cette thèse, dont la structure du CLYM pour l'accès aux différents appareils de microscopie.

Mais autant que l'effervescence scientifique, c'est la bonne ambiance de l'équipe que j'ai particulièrement affectionnée. J'en remercie pour cela tous les membres, dont mes collègues de baigne, les thésards. Les premiers partis, qui ont formé le bleu que j'étais, mais surtout ceux de ma fournée

et la suivante. Vincent et Joël pour leurs jeux de mots intempestifs, Itziar pour le petit air espagnol qui souffle sur le labo, Paul pour nos discussions vinicoles et Aude pour les échanges de nos expériences pédestres. Je n'oublie pas mon co-bureau Razzak, qui m'a beaucoup appris sur le monde de la recherche et le Bangladesh. Nos différends, en particulier porte du bureau ouverte ou fermée, ont contribué à cette amitié. Bravo à lui pour m'avoir convaincu de passer sur LATEX, j'espère que nos routes se recroiseront. A Carole et à Xavier, un gros merci pour m'avoir accueilli à bras ouverts dans le bureau lorsque j'ai été « expulsé » du mien, c'était un réel plaisir de partager ces quatre mois d'écriture en votre compagnie, surtout sur les toits de Séville en compagnie de nos collègues Grenoblois ! Merci aussi à tous les autres, pour les parties endiablées de squash, pour les soirées chantantes, pour vos talents de cuisiniers et pour votre bonne humeur quotidienne.

Plus que tout je tiens à remercier ma famille, et en particulier mes parents pour l'éducation que vous m'avez donnée. Ma curiosité, ma rigueur et mon opiniâtreté (probablement génétique...) je vous la dois. Je remercie aussi tous mes amis, sans qui je ne serais pas ce que je suis.

Pour terminer, Perrine, merci. Merci pour ton soutien, pour ta patience, pour m'accompagner au quotidien et lors de nos folles escapades en montagne ou tout simplement, merci pour ta présence. Sans toi cette thèse n'aurait pas eu la même saveur, j'espère continuer sur cette route.

RÉSUMÉ

Les aciers inoxydables lean duplex sont une famille d'aciers austéno-ferritiques allégés en nickel et en molybdène, qui s'est développée à la fin des années 1990. Le compromis propriétés mécaniques, propriétés de résistance à la corrosion et coût de matière première place cette famille comme une alternative intéressante aux aciers austénitiques standards, et en particulier aux 304/304L qui représentent actuellement les deux tiers de la production d'acier inoxydable. Cependant, cette famille étant relativement récente, la stabilité en température des aciers lean duplex a été relativement peu étudiée, en particulier lors de maintiens prolongés en température.

Dans le cadre de cette thèse, l'évolution microstructurale d'un acier lean duplex 2101 a été étudiée, lors de vieillissements isothermes à des températures comprises entre 20 °C et 850 °C, pour des temps s'échelonnant de quelques minutes à plusieurs mois. Les cinétiques de vieillissement ont été suivies par mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE), à partir desquelles des états vieillis ont été sélectionnés pour être caractérisés par microscopie électronique et par sonde atomique tomographique.

A des températures intermédiaires de 350 – 450 °C, la ferrite de l'acier lean duplex 2101 est sujette à la démixtion Fe-Cr et à la formation d'amas enrichis en Ni-Mn-Si-Al-Cu, malgré les faibles teneurs en nickel de cette nuance. Ces phénomènes sont détectés par une forte augmentation du PTE.

Pour des températures plus élevées, à 700 °C environ, une approche multi-techniques et multi-échelles a permis de décrire précisément les mécanismes qui régissent les différentes évolutions microstructurales : la germination et la croissance de $M_{23}C_6$ et de Cr_2N , observés dès quelques minutes de vieillissement aux joints de phases, la précipitation de la phase σ pour des temps de vieillissement plus importants qui s'accompagne d'une transformation de la ferrite δ en austénite secondaire γ_2 , et la transformation partielle de l'austénite en martensite lors du refroidissement des échantillons vieillis. L'effet des différentes phases sur le PTE de l'acier lean duplex peut être décrit qualitativement lors du vieillissement par une loi des mélanges.

MOTS-CLÉS : acier inoxydable – lean duplex – cinétique de vieillissement – nitrures Cr_2N – carbures $M_{23}C_6$ – phase sigma – décomposition spinodale – phase G – pouvoir thermoélectrique – microscopie électronique – nano-tomographie FIB

TABLE DES MATIÈRES

Table des figures	v
Liste des tableaux	vii
Introduction	1
I Bibliographie : Le vieillissement des aciers duplex	5
I.1 Les duplex : une famille d'aciers inoxydables.	7
I.2 La composition chimique : effet des éléments d'alliage . .	9
I.3 La microstructure biphasée des aciers duplex	12
I.3.1 Fraction de phases : éléments γ -gènes et α -gènes .	12
I.3.2 Transformations de phases.	13
I.3.2.1 Solidification et histoire thermique. . . .	13
I.3.2.2 Etat d'équilibre.	15
I.3.2.3 Diffusion dans l'austénite et la ferrite. .	16
I.4 Formation de phases secondaires	19
I.4.1 Précipités, intermétalliques et autres	21
I.4.1.1 La phase σ	21
I.4.1.2 La phase χ	22
I.4.1.3 Les carbures.	22
I.4.1.4 Les nitrures.	23
I.4.1.5 La phase α'_{Cr}	25
I.4.1.6 La phase G.	27
I.4.1.7 Les phases π , τ et R.	28
I.4.2 Mécanismes de formation.	29
I.4.2.1 A l'interface γ/δ	29
I.4.2.2 Démixtion Fe-Cr et précipitation associée	32
I.4.3 Stabilité de l'austénite ; vis-à-vis de la martensite	37
I.5 Etat de l'art du vieillissement des aciers lean duplex 2101	41
II Contexte expérimental	45
II.1 Conditions expérimentales de suivi de la microstructure.	47
II.1.1 Techniques d'investigations directes : la microscopie	47
II.1.1.1 Microscopie optique.	47

II.1.1.2	MEB et EBSD	48
II.1.1.3	MET	54
II.1.1.4	Nano-tomographie FIB	56
II.1.1.5	SAT	60
II.1.2	Techniques d'investigation indirectes	62
II.1.2.1	Principe du PTE.	62
II.1.2.2	Méthodologie de mesure : PTE et dureté	65
II.1.3	Traitements thermiques	67
II.2	Alliage de base	68
II.2.1	Microstructure.	69
II.2.2	Thermo-Calc®	73
III	 Vieillessement à des températures intermédiaires	77
III.1	Mesures de pouvoir thermoélectrique	79
III.1.1	Cinétiques de vieillissements isothermes	79
III.1.2	Equivalence temps-températures.	81
III.2	Caractérisation microstructurale par MET et SAT.	84
III.2.1	Démixtion Fe-Cr.	85
III.2.2	Amas riches en Ni et Mn.	88
III.3	Mécanismes microstructuraux	93
III.3.1	Analyse de l'évolution de PTE E_1	93
III.3.2	Analyse de l'évolution de PTE E_2	98
	Conclusion	103
IV	 Vieillessement à haute température : 690 °C	105
IV.1	Cinétiques de vieillissement suivies par mesures de PTE et de dureté.	107
IV.2	Caractérisation microstructurale	108
IV.2.1	Morphologie et évolution des phases.	109
IV.2.2	Evolution de la précipitation.	113
IV.2.2.1	Nature et composition des précipités.	113
IV.2.2.2	Morphologie des précipités	115
IV.2.2.3	Relations d'orientation matrice/précipités	122
IV.2.2.4	Taille et fraction des précipités.	127
IV.3	Mécanismes microstructuraux	131
IV.3.1	Joints de phases γ/δ	133
IV.3.2	Joints de grains δ/δ	140
IV.3.3	Joints de grains γ/γ et précipitation dans γ	143
IV.4	Evolution microstructural globale et influence sur le PTE	149
	Conclusion	157
	Conclusions et perspectives	159

A Résultats et analyses complémentaires du PTE	165
A.1 Répétabilité des cinétiques suivies par mesures de PTE . . .	165
A.2 Cinétiques de vieillissement à d'autres températures . . .	166
A.3 Diminution du PTE m_0 observée à hautes températures .	168
B Une combinaison EBSD-MET	170
C Analyses de SAT	174
C.1 Analyse statistique des données de SAT	174
C.1.1 Le paramètre V	174
C.1.2 Détermination de l'interface des amas enrichis. . .	176
C.2 Identification de l'austénite et la ferrite en SAT	176
D Microstructures complémentaires	179
E Destabilisation de l'austénite en FIB	184
F Bilan de masse.	187
Bibliographie	193

TABLE DES FIGURES

1	Comparaison des propriétés des aciers inoxydables.	2
I.1	Histoire thermique d'une plaque d'acier inoxydable duplex .	13
I.2	Diagramme de phase pseudo-binaire Cr-Ni à l'équilibre . . .	15
I.3	Coefficients de diffusion volumique dans une matrice de fer .	18
I.4	Schéma du mécanisme de précipitation discontinue	25
I.5	Diagramme de phase Fe-Cr.	26
I.6	Formation de précipités par un mécanisme de germination et croissance ou par décomposition spinodale.	33
I.7	Transformation martensitique suivant la relation de Bain . .	38
I.8	Figures de pôles résultantes d'une transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$. .	39
I.9	Courbes de fragilisation de différents aciers duplex.	42
II.1	Micrographies optiques du lean duplex 2101	47
II.2	Images MEB du lean duplex 2101 en mode SE et BSE . . .	49
II.3	Cartes EBSD BC, BS et de KAM	52
II.4	Schémas de la configuration du FIB pour l'analyse 3D . . .	57
II.5	Reconstruction d'un volume FIB.	59
II.6	Principe de la sonde atomique tomographique (SAT)	61
II.7	Principe de la mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE) .	66
II.8	Schématisation d'un traitement thermique interrompu . . .	67
II.9	Cartes EBSD de l'alliage de base	70
II.10	Distributions de taille de grains de l'alliage de base	72
II.11	Diagramme de phases Thermo-Calc [®]	74
III.1	Cinétiques de vieillissement suivies par PTE et dureté entre 70 et 470 °C	80
III.2	Equivalence temps-température appliquée au PTE.	83
III.3	Répartition 3D des atomes de Cr dans la ferrite (SAT) . . .	86
III.4	Distributions des concentrations en Cr des volumes SAT . .	87
III.5	Répartition 3D des Ni, Mn, Si, Al, Cu et Cr dans la ferrite .	89
III.6	Profil de composition des amas enrichis.	90
III.7	Position des amas enrichis par rapport à la phase α'_{Cr}	91
III.8	MET sur le lean duplex 2101 vieilli 3 050 h à 420 °C	92
III.9	Cinétiques de PTE sur des échantillons laminés	96

IV.1	Cinétiques de vieillissement isothermes à 690 °C, suivies par mesures de PTE et de dureté.	107
IV.2	Cartes EBSD de phases représentant la microstructure du lean duplex 2101 pour différents états vieillis à 690 °C . . .	110
IV.3	Evolution des fractions de phases lors du vieillissement . . .	111
IV.4	Micrographies MEB-SE après 15 min à 690 °C.	114
IV.5	MET-HAADF sur une réplique, état vieilli 15 min à 690 °C	116
IV.6	Images MEB-SE du volume FIB 15 min	117
IV.7	Volume FIB 15 min 690 °C.	119
IV.8	Volume FIB 10 h 690 °C	121
IV.9	MET sur les Cr ₂ N aux interfaces γ/δ (état 120 h)	123
IV.10	EBSD : Cr ₂ N aux joints de macles γ/γ (état 3 300 h)	124
IV.11	Observation des Cr ₂ N à un joint de phases γ/δ en MET . . .	126
IV.12	Distributions de taille des précipités	129
IV.13	Evolution de la fraction de précipités	130
IV.14	Distances de diffusion volumique $\sim \sqrt{Dt}$ à 690 °C.	132
IV.15	Schéma de l'évolution de la microstructure à γ/δ	135
IV.16	Orientation des lattes de martensite α'	138
IV.17	Schéma de l'évolution de la microstructure à δ/δ	140
IV.18	Schéma de l'évolution de la microstructure à γ/γ	144
IV.19	Schéma des mécanismes de diffusion aux interfaces γ/γ . . .	146
IV.20	Microstructure de l'austénite après 3 300 h à 690 °C	147
IV.21	Schéma global de l'évolution de la microstructure	150
IV.22	Simulation de l'évolution du PTE à 690 °C.	153
A.1	Répétabilité des cinétiques de PTE basses températures . . .	165
A.2	Cinétiques de PTE réalisées à d'autres températures	166
A.3	Cr ₂ N à un joint de grain δ/δ , état vieilli 620 °C 2 h (MET)	167
B.1	MEB et EBSD sur une lame mince MET (420 °C 3 050 h) . . .	171
B.2	MEB et EBSD sur une lame mince MET (10 °C 690 h).	173
C.1	Représentation graphique du paramètre V	175
D.1	Carte EBSD de phases, duplex 2101 vieilli 24 h à 690 °C . . .	180
D.2	Carte EBSD de phases, duplex 2101 vieilli 120 h à 690 °C . . .	181
D.3	Carte EBSD de phases, duplex 2101 vieilli 3 300 h à 690 °C	182
D.4	Images MEB BSE : états 10 h, 350 h et 3 300 h à 690 °C. . .	183
E.1	Destabilisation $\gamma \rightarrow \alpha'$ en imagerie ionique	185
E.2	Déstabilisation $\gamma \rightarrow \alpha'$ lors de la FIB-nt	186

LISTE DES TABLEAUX

I.1	Composition typique de différentes nuances d'aciers inoxydables	7
I.2	Précipités et intermétalliques observés dans les duplex . .	20
I.3	Compositions de la phase G mesurées par SAT	28
I.4	Récapitulatif des effets des éléments d'alliage sur les phases secondaires	30
II.1	Valeurs des coefficients d'influence K_i sur le PTE	64
II.2	Composition chimique de l'acier duplex 2101 étudié . . .	68
II.3	Compositions chimiques de l'austénite γ et de la ferrite δ de l'acier duplex 2101	75
III.1	Calculs des distances de diffusion volumique à 150-300 °C	94
III.2	Calculs des distances de diffusion volumique à 300-420 °C	99
III.3	Comparaison aux données de SAT de la littérature . . .	100
IV.1	Compositions chimiques des phases après 3 300 h à 690 °C	112
C.1	Composition des volumes de lean duplex 2101 analysés en SAT	177
F.1	Volumes atomiques des différentes phases	190
F.2	Fractions atomiques de C et N contenues dans les $M_{23}C_6$ et Cr_2N	191
F.3	Fraction atomique de chrome contenues dans les différentes phases	192

INTRODUCTION

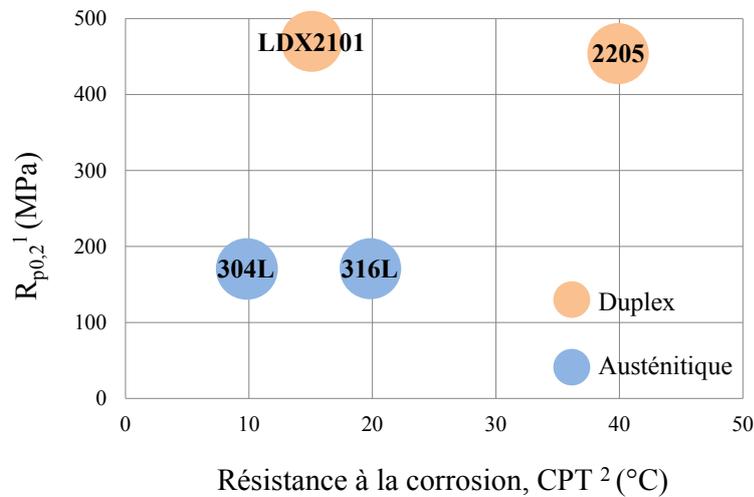
Les lean duplex sont des aciers inoxydables austéno-ferritiques, développés à la fin des années 1990 pour apporter sur le marché une nuance combinant les propriétés mécaniques élevées des aciers duplex et les propriétés de résistance à la corrosion des aciers austénitiques standards, tels que le 304¹ et le 316 [JOH 02, ALF 10]. Les aciers lean duplex sont allégés en nickel et en molybdène par rapport aux aciers duplex standards, représentés par la nuance 2205, et par conséquent leurs propriétés de résistance à la corrosion sont nettement plus faibles, comme illustré par la figure 1.

Les aciers lean duplex sont donc une alternative intéressante aux aciers austénitiques standards, d'un point de vue économique et allègement des structures. En effet, le volume de matière requis pour une application donnée est plus faible pour les aciers lean duplex, compte tenu de leurs meilleures propriétés mécaniques. De plus le nickel, dont les teneurs sont importantes dans les aciers austénitiques, est un des éléments dont le coût est le plus élevé.

Les aciers austénitiques standards représentant environ les trois-quarts de la production d'aciers inoxydables [CHA 10], les domaines d'applications potentiels des lean duplex sont multiples. Cette famille est déjà utilisée pour la fabrication de pipelines, de cuves de stockage ou dans l'industrie du génie civil [ALF 10]. Compte tenu de leurs coûts relativement faibles et de leurs propriétés mécaniques élevées, les aciers lean duplex sont aussi une alternative aux aciers carbone dans les domaines d'applications où ceux-ci requièrent un traitement de protection contre la corrosion (chauffe eau, etc.) [ALF 10].

Les aciers duplex 2205 standards et les superduplex 2507 sont les

1. Les nuances d'aciers inoxydables sont désignées par les notations AISI/SAE dans ce manuscrit.



⁽¹⁾ Procédure ASTM A240.

⁽²⁾ Température critique de piqûration, Procédure ASTM G48 Méthode E.

FIGURE 1 – Comparaison des propriétés mécaniques et de la résistance à la piqûration des aciers duplex 2101 et 2205, et des aciers austénitiques 304L et 316L [ALF 10].

nuances qui ont été les plus étudiées. Elles sont sujettes à deux phénomènes de fragilisation principaux en fonction de la température. L'un aux alentours de 900 °C, causé par la précipitation de la phase σ et le second est connu comme la « fragilisation à 475 °C », causée par la décomposition de la ferrite. Les aciers lean duplex étant allégés en molybdène et en chrome, éléments vecteurs de ces deux mécanismes de fragilisation, leurs comportements en température sont différents. Aux hautes températures, le nez de fragilisation est causé par la précipitation de nitrures et se trouve vers 700 °C, tandis qu'aux températures intermédiaires, un phénomène de fragilisation est observé par essais mécaniques, pour lequel peu de données microstructurales sont disponibles dans la littérature. Globalement, le nombre d'études microstructurales focalisées sur la stabilité des aciers lean duplex lors de maintiens en température est faible, en particulier lors de vieillissements prolongés, pour lesquels les cinétiques de précipitation et de transformation de phases sont peu connues.

L'objectif de cette thèse est de comprendre les mécanismes microstructuraux mis en jeu lors du vieillissement d'un acier lean duplex 2101, en particulier aux températures correspondant aux nez de fragilisation.

Cette étude a été réalisée sur la nuance LDX 2101 d'Outokumpu. Une approche de caractérisation expérimentale multi-techniques et multi-échelles, du nano au micromètre, a été développée afin d'observer précisément les évolutions microstructurales qui se produisent lors de vieillissements isothermes sur une large gamme de température. Des mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE) ont permis de suivre précisément les cinétiques d'évolutions microstructurales et des états de vieillissement particuliers ont ainsi été sélectionnés pour être caractérisés. Les évolutions microstructurales ont ainsi pu être décrites et les mécanismes microstructuraux expliqués, aux températures intermédiaires et aux hautes températures.

Ce manuscrit se découpe en quatre chapitres. Le premier répertorie les informations nécessaires à la compréhension des mécanismes de précipitation et de transformation de phases décrits dans cette étude. Un état de l'art, résumant les études microstructurales réalisées jusqu'à présent sur les aciers lean duplex est aussi présenté.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des techniques et des paramètres expérimentaux utilisés, ainsi qu'à la présentation de l'alliage de base étudié. Le principe du PTE et la méthodologie de mesure lors du vieillissement sont expliqués, de même que les différentes techniques de caractérisation microstructurale, soit le MEB, l'EBSD, le MET, la SAT et la nano-tomographie FIB. La complémentarité et l'intérêt de ces différentes techniques sont ainsi mis en évidence. La caractérisation chimique, microstructurale et thermodynamique (Thermo-Calc[®]) de la plaque de lean duplex 2101 de base est également décrite dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, les résultats obtenus lors du vieillissement du lean duplex 2101 à des températures inférieures à 500 °C sont présentés et analysés. Ces températures intermédiaires correspondent au nez de « fragilisation à 475 °C ». A ces températures, les cinétiques de diffusion des atomes sont relativement lentes et les évolutions microstructurales résultantes sont fines. La SAT et l'effet des défauts cristallins sur le PTE du matériau sont donc utilisés pour analyser les évolutions observées.

Enfin, le quatrième chapitre porte sur l'étude des différents phénomènes de précipitation et de transformation de phases qui se produisent à 690 °C, au niveau du nez de fragilisation « hautes températures ».

Les cinétiques d'évolutions microstructurales sont suivies par mesure de PTE, identifiées par MET et EBSD, quantifiées par MEB et EBSD, et la morphologie des précipités a été en particulier étudiée à l'aide des analyses de MET et de nano-tomographie FIB. La complémentarité de toutes ces techniques a permis de comprendre et de décrire l'ensemble des évolutions microstructurales qui se produisent lors du vieillissement.

Ces chapitres sont complétés par des annexes, qui apportent des précisions et des résultats supplémentaires sur les observations et les analyses microstructurales, ainsi que sur les techniques expérimentales utilisées.

CHAPITRE I

Bibliographie : Le vieillissement des aciers duplex

La production d'aciers inoxydables duplex augmente fortement depuis ces quinze dernières années [CHA 10] et de ce fait, ceux-ci ont été intensément étudiés, en particulier vis-à-vis de la stabilité microstructurale. Lors de maintiens en température, cette famille d'aciers est sensible à des phénomènes de précipitation et de transformation de phases, comme tout acier inoxydable fortement allié. Mais la microstructure des aciers duplex, composée d'austénite et de ferrite, dont les comportements sont différents, rend l'évolution microstructurale particulièrement complexe.

Dans ce chapitre est présenté le positionnement des aciers duplex dans la famille des aciers inoxydables, suivi d'une description des bases de la métallurgie des aciers duplex, telles que leur élaboration et les caractéristiques des différents éléments d'alliages. Les principaux mécanismes de précipitation et de transformation de phases rencontrés lors du vieillissement des duplex seront ensuite abordés, et une dernière partie traitera de l'état de l'art de la nuance étudiée dans le cadre de cette thèse, le lean duplex 2101.

Sommaire

I.1	Les duplex : une famille d'aciers inoxydables. . .	7
I.2	La composition chimique : effet des éléments d'alliage	9
I.3	La microstructure biphasée des aciers duplex . .	12
I.3.1	Fraction de phases : éléments γ -gènes et α -gènes	12
I.3.2	Transformations de phases.	13
I.3.2.1	Solidification et histoire thermique. . .	13
I.3.2.2	Etat d'équilibre.	15
I.3.2.3	Diffusion dans l'austénite et la ferrite. .	16
I.4	Formation de phases secondaires	19
I.4.1	Précipités, intermétalliques et autres	21
I.4.1.1	La phase σ	21
I.4.1.2	La phase χ	22
I.4.1.3	Les carbures.	22
I.4.1.4	Les nitrures.	23
I.4.1.5	La phase α'_{Cr}	25
I.4.1.6	La phase G.	27
I.4.1.7	Les phases π , τ et R.	28
I.4.2	Mécanismes de formation.	29
I.4.2.1	A l'interface γ/δ	29
I.4.2.2	Démixtion Fe-Cr et précipitation associée	32
I.4.3	Stabilité de l'austénite ; vis-à-vis de la martensite	37
I.5	Etat de l'art du vieillissement des aciers lean duplex 2101	41

I.1 Les duplex : une famille d'aciers inoxydables.

Les aciers inoxydables sont des aciers contenant au moins 10,5 % massique en chrome, qui leur octroie des propriétés de résistance à la corrosion élevées grâce à la formation d'une couche de passivation à l'interface métal-environnement [DAV 94]. Il existe différentes familles d'aciers inoxydables, pouvant être classées en fonction de leur structure : les aciers austénitiques, les ferritiques, les martensitiques et les austéno-ferritiques, nommés duplex lorsque le ratio de phase ferrite/austénite est proche de un. La structure de l'acier inoxydable et ses propriétés dépendent principalement de la composition chimique, et donc des taux d'éléments d'alliages présents en solution solide dans le fer. Une présentation de quelques nuances d'aciers inoxydables est donnée dans le tableau I.1.

TABLE I.1 – Composition générale de différentes nuances d'aciers inoxydables, en pourcentage massique (%_m).

	AISI/SAE	EN	UNS	C	N	Cr	Ni	Mo	Autre
Duplex	2101	1.4162	S32101	0,03	0,22	21,5	1,5	0,3	5 Mn
	2202	1.4062	S32202	0,03	0,21	22,7	2	0,2	1,3 Mn
	2304	1.4362	S32304	0,02	0,10	23	4,8	0,3	-
	2205	1.4462	S32205	0,02	0,17	22	5,7	3,1	-
	2507	1.4410	S32750	0,02	0,27	25	7	4	-
Austénitiques	301	1.4310	S30100	0.1	-	17	7	-	-
	304	1.4301	S30400	0,04	-	18	8	-	-
	316	1.4401	S31600	0,04	-	17	10	2	-
	254 SMO	1.4547	S31254	0.01	0.2	20	18	6	-
Ferritiques	409	1.4512	S40900	0,02	-	11	0,5	-	-
	444	1.4521	S44400	0,02	-	18	-	2	-

De manière générale, les aciers ferritiques standards sont des aciers Fe-(11–17 %)Cr tandis que les aciers Fe-(16–26 %)Cr-(6–12 %)Ni sont des aciers austénitiques et les aciers Fe-(18–26 %)Cr-(4–7 %)Ni-(0–4 %)Mo sont des aciers duplex. Les aciers ferritiques ont généralement une li-

mite d'élasticité supérieur aux aciers austénitiques, mais leur propriétés de résistance à la corrosion sont plus faibles et ils sont plus fragiles à basses températures [DAV 94, LAC 90a]. Dans le cas où la résistance à la corrosion requise n'est pas élevée, cette famille d'aciers inoxydables est cependant intéressante de par son moindre coût.

Les aciers austénitiques sont utilisés pour des domaines d'applications très variés. De ce fait il existe de nombreuses nuances, dont les plus courantes sont les nuances 304/304L¹ et 316/316L. Les aciers austénitiques ont d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion ainsi que des propriétés mécaniques élevées, en particulier la ductilité [DAV 94, BAV 90]. Des aciers austénitiques fortement alliés, appelés aciers superausténitiques, ont été développés pour leur haute résistance à la corrosion en milieu chloruré et à la corrosion sous contraintes. Enfin, cette famille d'acier est paramagnétique à température ambiante au contraire des aciers ferritiques et martensitiques qui sont ferromagnétiques.

Les aciers austéno-ferritiques ont une microstructure mixte. Dans les duplex, les volumes équivalents de ferrite et d'austénite sont atteints par un équilibre entre composition chimique et traitements thermiques. Du fait de leur caractère biphasé, cette famille d'aciers possède globalement de meilleures propriétés de résistance mécanique et de résistance à la corrosion que les aciers inoxydables austénitiques standards [ALV 09]. En effet, d'un point de vue mécanique, les aciers duplex combinent la ductilité de l'austénite et la résistance mécanique de la ferrite. Mais de ce fait, leurs propriétés de mise en oeuvre sont inférieures à celles des autres aciers inoxydables, en particulier vis-à-vis des risques de fissuration à chaud, à cause des différents comportements de déformation de ces deux phases [DES 90]. D'un point de vue corrosion, les aciers duplex ont une résistance élevée à la corrosion localisée, en particulier en milieu oxydant et en milieu chloré, à la corrosion sous contrainte et à la corrosion intergranulaire [ALV 09, CHA 10]. Enfin, l'ensemble de ces propriétés ne peut pas uniquement s'expliquer par la contribution relative de chacune des phases et certaines caractéristiques des duplex proviennent donc de phénomènes interactifs entre l'austénite et la ferrite [NIL 10].

Il existe différentes nuances d'aciers duplex, de plus en plus nombreuses compte tenu de l'intérêt actuel porté à cette famille, dont la plus

1. La nuance « xxxL » contient un taux de carbone réduit par rapport à la nuance « xxx ».

établie est le 2205. Les nuances fortement alliées, tel que le 2507, sont nommées les superduplex et présentent une résistance à la corrosion par piqûres très élevée grâce aux hautes teneurs en chrome, en molybdène, en tungstène et en azote [LIL 08a]. Les nuances faiblement alliées, appelées lean duplex, se sont développées plus récemment. Les principales nuances de cette branche d'aciers sont le 2101 [JOH 02] ou le 2202 [PEU 08]. Ces dernières ont des teneurs en nickel et en molybdène plus faibles que la nuance standard 2205. Le nickel étant γ -gène, l'équivalence des fractions de phases est conservée par addition d'azote et de manganèse. Les lean duplex présentent de bonnes propriétés de résistance à la corrosion, même après soudage [WES 10], mais celles-ci restent nettement en deçà de celles du 2205, pour des propriétés mécaniques presque équivalentes.

Pour une application donnée, pour laquelle un certain niveau de résistance à la corrosion et de résistance mécanique est requis, le coût de revient en matière première des aciers duplex est généralement inférieur à celui des aciers austénitiques. En effet, leurs meilleures propriétés mécaniques permettent de diminuer la masse de matière nécessaire, et les taux de nickel sont plus faibles. C'est particulièrement le cas pour les lean duplex, qui sont de sérieux concurrents aux aciers austénitiques classiques comme le 304L ou le 316L [CHA 10, JOH 02, ALF 10].

I.2 La composition chimique : effet des principaux éléments d'alliage.

Les propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion des aciers inoxydables dépendent de la composition chimique. Quelques effets des principaux éléments d'alliages des aciers duplex sont décrits ci-dessous.

Le carbone C.

Le carbone est un élément inhérent aux aciers. Il permet d'améliorer la résistance mécanique du fer, en se plaçant dans les sites interstitiels des mailles cristallographiques. Le carbone est plus soluble dans l'austénite que dans la ferrite et par conséquent, il stabilise le domaine austénitique des aciers [LAC 90b] et est dit gammagène (γ -gène). Le carbone est susceptible de former des précipités de type carbures de chrome, en particulier aux joints de grains, favorisant la corrosion intergranulaire.

Les progrès effectués dans les années 1980 pour contrôler l'addition de carbone ont permis une nette évolution des aciers inoxydables et en particulier des aciers duplex [CHA 10, LIL 08b]. En effet, de faibles teneurs en carbone ($0.01 \%_m \leq C \leq 0.08 \%_m$, où $\%_m$ représente le pourcentage massique) permettent d'améliorer la ténacité et la ductilité et de ce fait, la mise en forme des aciers duplex, tandis que des teneurs en carbone plus élevées ($0.3 \%_m \leq C \leq 0.5 \%_m$) apportent une meilleure résistance à l'usure [PAD 09].

Le chrome Cr.

Le chrome est un élément inhérent aux aciers inoxydables puisqu'il permet la formation d'une couche de passivation qui leur confère leurs propriétés de résistance à la corrosion, en particulier à la corrosion uniforme et à la corrosion localisée. Le chrome a une structure cubique centrée (c.c.), comme la ferrite et stabilise donc cette dernière ; il est l'élément alphasène (α -gène) de base. La couche de passivation est d'autant plus efficace que les teneurs en chrome de l'acier inoxydable sont élevées. Cependant plus les teneurs en chrome sont élevées et plus le risque de formation d'intermétalliques lors de maintiens en température est élevé, entraînant la détérioration des propriétés mécaniques de l'acier. C'est par exemple le cas de la phase σ , intermétallique riche en chrome présent sur le diagramme d'équilibre de l'alliage Fe-Cr [LAC 90b].

Le nickel Ni.

Le nickel est l'élément γ -gène de base. Il a une structure cubique faces centrées (c.f.c.) et stabilise donc fortement l'austénite γ , comme visualisé sur le diagramme de phases Fe-Ni [LAC 90b]. L'addition de nickel en quantité suffisante dans un acier Fe-Cr permet l'obtention d'un acier austénitique tandis que des aciers duplex peuvent être obtenus en équilibrant les proportions de chrome et de nickel. Le nickel est aussi connu pour améliorer la résistance à la corrosion caverneuse en milieu chloruré [WES 10].

Le molybdène Mo.

Le molybdène améliore la résistance à la corrosion uniforme, ainsi que la résistance à la corrosion par piqûre. Il est d'ailleurs pris en compte par

les industriels dans le calcul du PREN (Pitting Resistance Equivalence Number). Cet élément est α -gène et comme le chrome, le molybdène favorise la précipitation d'intermétalliques, tels que la phase σ [NIL 92].

L'azote N.

L'azote est sans conteste l'élément qui a permis le développement des aciers duplex modernes [HER 10]. L'azote est un élément qui se place dans les sites interstitiels des mailles de fer, comme le carbone, mais dont le pouvoir durcissant en solution solide est supérieur [SIM 96]. Une des raisons avancée pour expliquer les meilleures propriétés mécaniques des aciers contenant de l'azote est que cet élément augmente la probabilité de maclage de l'austénite en diminuant l'énergie de faute d'empilement, en particulier pour des aciers à faible taux de nickel [HER 10]. De plus, l'azote est plus soluble que le carbone en solution solide dans l'austénite et la ferrite, ce qui diminue les risques de précipitation de nitrures par rapport aux carbures, à teneurs équivalentes. L'azote augmente aussi la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable, en particulier vis-à-vis de la corrosion par piqûres [HER 10].

Cet élément est fortement γ -gène et permet de réduire les teneurs en nickel des aciers duplex et austénitiques en conservant une fraction d'austénite équivalente [BER 13]. L'azote améliore aussi la stabilité de l'austénite, à l'égard de la transformation martensitique par exemple [SOU 01]. Les éléments comme le chrome et le manganèse sont connus pour augmenter la solubilité de l'azote dans le fer, alors que le nickel la diminue [BER 13]. C'est aussi le cas des éléments comme le titane, le vanadium ou le niobium, mais ces éléments augmentent aussi la stabilité des nitrures de type MN, pour le titane et le niobium ou de type M_2N pour le vanadium et le chrome [SIM 96, KNU 04].

Le manganèse Mn.

Récemment, l'addition de manganèse dans les aciers inoxydables et dans les aciers duplex en particulier, a retrouvé un fort intérêt car le manganèse augmente la solubilité de l'azote dans la solution solide de fer. Les hautes teneurs en manganèse dans les aciers lean duplex permettent aussi de diminuer la formation de porosités et de nitrures lors des différents traitements thermiques [LIL 08b]. Cet élément est particulièrement uti-

lisé avec des teneurs élevées dans les nouveaux aciers austénitiques à hautes teneurs en éléments interstitiels [BER 13].

I.3 La microstructure biphasée des aciers duplex

I.3.1 Fraction de phases : éléments γ -gènes et α -gènes

La structure des aciers inoxydables de type austénitique, ferritique, martensitique ou austéno-ferritique dépend principalement de la composition chimique. L'effet de chaque élément d'alliage sur la structure et l'équilibre des phases a été déterminé et comparé aux effets des éléments α et γ -gènes de base : le chrome et le nickel. Les atomes de Cr, Mo, Ti, Si, W, Nb et Al sont α -gène [RAG 94], tandis que les atomes de Ni, C, N, Co et Cu sont γ -gène. Un pourcentage équivalent de chrome (Cr_{eq}) ou de nickel (Ni_{eq}) est attribué à chaque élément, en fonction de leur pouvoir α -gène ou γ -gène, comme indiqué par les équations I.1 et I.2 [PRY 60] (en pourcentage massique, $\%_m$). Enfin le pouvoir du nickel est environ deux fois plus faible que celui du chrome, c'est-à-dire que si on ajoute 1 % de Cr, il faut 2 % de Ni pour conserver la fraction de phases.

$$Cr_{eq} = \%_m Cr + \%_m Mo + 3 \times \%_m Si \quad (I.1)$$

$$Ni_{eq} = \%_m Ni + 21 \times \%_m C + 11,5 \times \%_m N + 0,5 \times \%_m Mn \quad (I.2)$$

A partir des équations de ce type, la structure d'un acier inoxydable peut être approximativement prédite à partir de la composition nominale, en reportant les pourcentages Cr_{eq} et Ni_{eq} sur des diagrammes tracés pour un type de refroidissement. Le plus connu est le diagramme de Schaeffler [SCH 49], tracé pour prédire la structure de joints soudés à l'état brut de soudage. Les équations I.1 et I.2 proviennent d'un diagramme similaire établi par Pryce *et al* [PRY 60] pour prédire la structure de phase après un traitement à chaud à 1 150 °C, et dont les équations prennent en compte l'effet de l'azote, au contraire des équations de Schaeffler.

Des études postérieures ont permis de préciser les effets de chaque élément. C'est en particulier le cas du manganèse. Après avoir initialement

pensé que cet élément était γ -gène (c.f. équation I.2), il s'avère plutôt que le caractère γ -gène ou α -gène du manganèse soit dépendant de la composition [LO 09]. En effet, Chen *et al* [CHE 99] ont mis en évidence lors de l'étude du refroidissement rapide de rubans Fe-Cr-Mn-C que pour des taux de chrome inférieurs à 16 %, le manganèse augmente le volume d'austénite, et inversement pour des taux de chrome supérieurs à 18 %.

I.3.2 Transformations de phases.

I.3.2.1 Solidification et histoire thermique.

La microstructure particulière des aciers duplex est aussi le fruit du processus de solidification et de l'histoire thermique de cette famille d'acier, schématisée par la figure I.1. Les aciers duplex commerciaux sont généralement à l'état liquide pour des températures supérieures à 1 450 °C et se solidifient complètement en phase ferrite δ aux alentours de 1 350 °C. La figure I.2 représente un diagramme de phases sur lequel sont indiquées les gammes de températures des différentes transformations de phases.

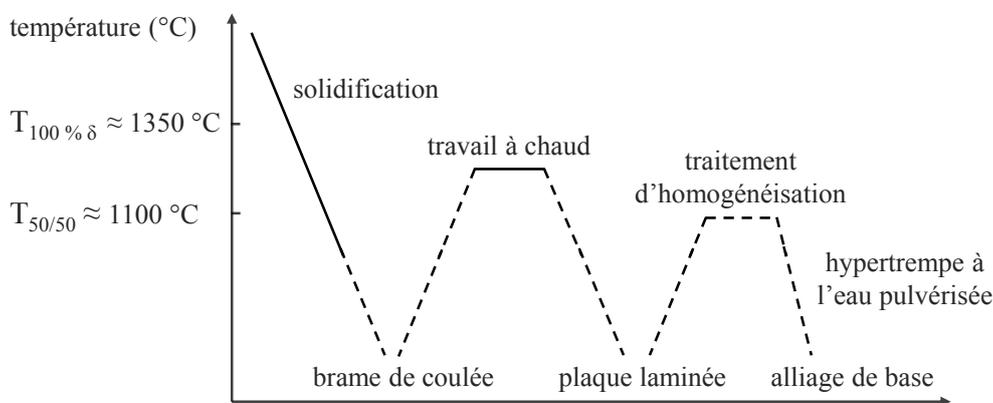


FIGURE I.1 – Histoire thermique d'une plaque d'acier inoxydable duplex [GUT 09, PAD 09].

La poursuite du refroidissement entraîne une transformation partielle de la ferrite δ en austénite γ à l'état solide entre 1 000 °C et 1 200 °C [NIL 92] (c.f. figure I.2). L'austénite γ germe et croît en relation d'orientation (R.O.) dans la ferrite δ , de type Kurdjumow-Sachs (K-S) [KUR 30] ou Nishiyama-Wasserman (N-W) [NIS 34], respectivement présentées par les équations I.3 et I.4. Une famille de plans denses

$\{111\}$ de l'austénite est donc parallèle à une famille de plans denses $\{110\}$ de la ferrite formant une interface semi-cohérente [POR 92]. L'unique différence entre les R.O. de K-S et de N-W est une rotation de $5,26^\circ$ d'axe $\langle 110 \rangle$, correspondant à un changement de superposition des directions denses des deux structures.

$$(111)_\gamma \parallel (110)_\delta \text{ et } [\bar{1}10]_\gamma \parallel [\bar{1}11]_\delta \quad (\text{I.3})$$

$$(111)_\gamma \parallel (110)_\delta \text{ et } [\bar{1}10]_\gamma \parallel [001]_\delta \quad (\text{I.4})$$

A température ambiante, un gradient de microstructure typique des brames de coulée est obtenu, avec respectivement du bord vers le centre des petits grains équiaxes, de gros grains colonnaires et de gros grains équiaxes [POR 92]. L'austénite γ a une morphologie en lattes de Widmanstätten dans les grains δ et allotriomorphe le long des joints de grains, en R.O. avec un des grains δ , et incohérente avec le ou les autres grains δ [GUT 09].

Afin d'être travaillée à chaud, la brame de coulée est réchauffée à environ $1\ 250\ ^\circ\text{C}$. A cette température, une petite fraction d'austénite γ peut éventuellement se transformer en ferrite α , mais pour des temps relativement courts, la microstructure brute de coulée est conservée. Gutierrez *et al* [GUT 09] reportent que le laminage à chaud entraîne une élongation des îlots de phases, via un mécanisme de glissement principalement concentré aux joints de phases, et non aux joints de grains γ/γ et δ/δ . Le mécanisme de glissement est cependant bloqué au niveau des interfaces γ/δ en R.O. mais ils notent toutefois une déviation de celles-ci après l'étape de laminage à chaud. Une microstructure de bandes est finalement obtenue, principalement observée dans la direction transversale de la plaque.

La dernière étape d'élaboration des aciers duplex consiste en un traitement d'homogénéisation, entre $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ et $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ suivant la composition. Celui-ci permet de remettre en solution solide les éléments qui auraient éventuellement ségrégué ou précipité sur les interfaces et les dislocations, d'homogénéiser les concentrations locales des différentes phases [PAD 09] et d'ajuster les fractions de phases. La microstructure à cette température est ensuite figée par une hypertrempe, effectuée à l'eau pulvérisée.

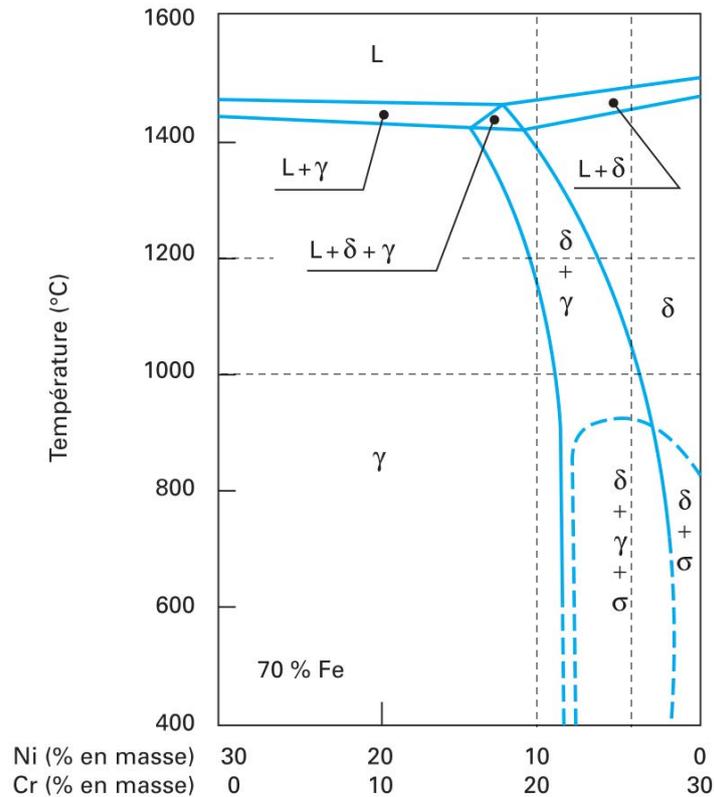


FIGURE I.2 – Diagramme de phase pseudo-binaire Cr-Ni à l'équilibre, issu d'une coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni à 70 % massique de fer [CUN 90]. La gamme de composition caractéristique des aciers duplex, qui permet d'obtenir des fractions de phases δ et γ équivalentes entre 1 000 °C et 1 200 °C, est approximativement indiquée par des lignes pointillées.

I.3.2.2 Etat d'équilibre.

La microstructure obtenue après la trempe n'est pas à l'équilibre et, soumis à des variations de température ou de pression suffisantes, les éléments d'alliages peuvent être amenés à diffuser dans le matériau et ségréger sur les défauts cristallins ou former de nouvelles phases, afin de diminuer l'énergie du système et tendre vers l'état d'équilibre [POR 92].

C'est effectivement le cas lorsque les aciers duplex sont soumis à diverses sollicitations thermo-mécaniques, tel que le procédé de soudage ou lors d'applications prolongées en température. Connaître le diagramme de phase à l'équilibre permet donc de comprendre vers quelle microstructure tend l'alliage d'un point de vue thermodynamique. Les diagrammes

de phases à l'équilibre des aciers duplex sont compliqués mais peuvent être approchés par calculs à l'aide de modèles thermodynamiques. C'est par exemple le cas du logiciel Thermo-Calc[®] qui utilise des bases de données expérimentales et la méthode Calphad (CALculation of PHase Diagrams) [LUK 07].

L'état d'équilibre est cependant rarement atteint et le diagramme de phase ne permet pas de connaître les cinétiques d'évolutions microstructurales. Une connaissance des ordres de grandeur de diffusion, pour les différents éléments d'alliages, peut cependant aider à comprendre les états instables et métastables que peut traverser le système lors de sollicitations thermo-mécaniques.

I.3.2.3 Diffusion dans l'austénite et la ferrite.

En solution solide, un atome étranger peut soit se placer dans les sites interstitiels des mailles du cristal, soit se substituer à un atome constituant celui-ci. Seuls les atomes de taille relativement petite, comme l'azote ou le carbone dans une matrice de fer, peuvent se placer dans les sites interstitiels. Les autres, de taille similaire aux atomes de fer, se placent en substitution. Ces atomes étrangers, en substitution ou sur les sites interstitiels, entraînent une distortion de la maille d'origine. Différents auteurs ont quantifié la distortion de la ferrite et de l'austénite en fonction de la concentration en atomes étrangers [CHE 90, KIK 91]. Dans les aciers duplex, la ferrite δ a une structure cubique centrée (c.c) de groupe d'espace $Im\bar{3}m$ et de paramètre de maille moyen $a = 0,287 \text{ nm}$ tandis que l'austénite a une structure cubique faces centrées (c.f.c), de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et de paramètre de maille moyen $a = 0,360 \text{ nm}$ [NIL 92].

La structure c.f.c est plus compacte que la structure c.c et par conséquent l'énergie nécessaire à un atome pour changer de position sur le réseau est plus élevée dans une structure c.f.c. De ce fait, les cinétiques de diffusion volumique des atomes substitutionnels dans l'austénite γ sont plus lentes que dans la ferrite δ . Il en est de même pour les cinétiques de diffusion des atomes interstitiels car compte tenu de l'arrangement atomique, l'énergie d'activation nécessaire à un atome pour passer d'un site du cristal à un site voisin est supérieure dans une maille c.f.c que dans une maille c.c. En effet les sites interstitiels de la structure c.f.c sont

plus grands que ceux de la structure c.c et la structure c.f.c est plus compacte que la structure c.c [LAC 90b]. Pour la même raison, la solubilité du carbone et de l'azote est plus importante dans l'austénite γ que dans la ferrite δ .

Enfin les vitesses de diffusion interstitielle sont beaucoup plus élevées que les vitesses de diffusion substitutionnelle. En effet, il est nécessaire pour un atome d'avoir un site voisin libre pour pouvoir diffuser, et statistiquement, un grand nombre de sites interstitiels sont libres alors que le nombre de lacunes dans le cristal est faible devant le nombre total d'atomes le constituant. Les coefficients de diffusion volumique dans un solide peuvent être calculés à partir d'une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{I.5})$$

Où D est le coefficient de diffusion correspondant à un flux d'atomes diffusant par unité de surface ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), D_0 est un coefficient de fréquence de vibration, communément appelé terme pré-exponentiel, de même unité et Q est l'énergie d'activation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Les coefficients D_0 et Q ont été calculés à partir de bases de données expérimentales et sont référencés dans la littérature [MEH 90, PER 73]. Les coefficients de diffusion D de différents éléments d'alliages dans une matrice de fer pur ont ainsi été tracés sur la figure I.3 en fonction de la température, afin d'illustrer les propos précédents :

- Les cinétiques de diffusion sont plus rapides dans l'austénite que dans la ferrite.
- Les atomes interstitiels diffusent plus vite que les atomes substitutionnels. Les écarts diminuent cependant avec l'augmentation de la température.
- L'ordre de grandeur des cinétiques de diffusion est identique pour un type d'éléments dans une phase. La diffusion des atomes substitutionnels peut donc être estimée par celle du chrome.

Dans les aciers inoxydables, les cinétiques de diffusion ne semblent pas très différentes de celles dans le fer pur. Perkins *et al* [PER 73] ont en effet mesuré des cinétiques de diffusion du même ordre de grandeur pour le chrome et le nickel dans un acier austénitique Fe-17Cr-12Ni².

2. Les termes D_0 et Q de l'ouvrage « Diffusion In Solids Metals and Alloys » [MEH 90] seront donc utilisés par la suite, sauf mention contraire.

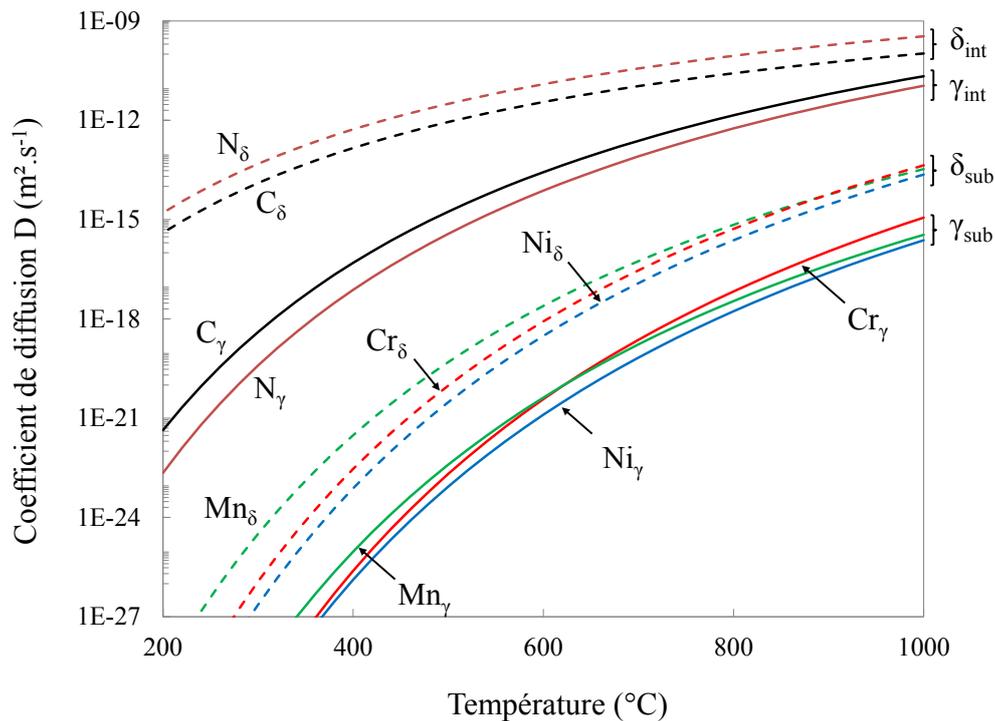


FIGURE I.3 – Coefficients de diffusion volumique, tracés à partir de l'équation I.5 pour différents éléments d'alliage dans une solution solide de fer pur [MEH 90], en fonction de la température (lignes en traitillés dans une matrice ferritique et traits pleins dans une matrice austénitique).

A partir du coefficient de diffusion à une température T , donné par l'équation I.5, il est possible de calculer les distances de diffusion radiale, ou volumique, en fonction du temps [CAH 65, POR 92] :

$$x = K\sqrt{Dt} \quad (\text{I.6})$$

Le coefficient K dépend de la probabilité d'un atome à sauter sur un site voisin vacant, et donc des concentrations en solution solide, de la structure de la maille, du type d'atome, etc. Il est généralement compris entre 2 et 3 dans les métaux [POR 92]. Le coefficient K n'étant généralement pas connu avec précision pour chaque alliage, l'ordre de grandeur des distances de diffusion est souvent assimilé à \sqrt{Dt} .

Dans un métal polycristallin, il existe d'autres types de diffusion que la diffusion volumique, qui peuvent influencer les cinétiques de changements microstructuraux. Il y a la diffusion en surface, généralement négligeable pour des échantillons massifs, la diffusion le long des disloca-

tions et la diffusion intergranulaire. La diffusion le long des dislocations dépend du champ de contraintes engendré par une dislocation dans le cristal. L'énergie d'activation de ce type de diffusion est inférieure à celle de la diffusion volumique des éléments substitutionnels [FRO 82], et de ce fait, elle est négligeable à hautes températures mais devient prépondérante à basses températures [POR 92]. De façon similaire, la diffusion intergranulaire ne peut pas non plus être négligée, car les cinétiques de diffusion intergranulaire sont supérieures aux cinétiques de diffusion volumique, d'autant plus que la température est basse [POR 92]. La largeur du joint de grains concerné par la diffusion intergranulaire est de l'ordre de 0,5 nm. Les données sur la diffusion intergranulaire ne peuvent pas être extrapolées du métal pur à l'alliage, car elles dépendent d'un nombre de paramètres importants qui génèrent trop d'incertitudes. Cermak *et al* [CER 96] ont par exemple montré que dans un alliage ferritique, la diffusion intergranulaire dépend de la ségrégation des éléments les moins solubles aux joints de grain.

I.4 Formation de phases secondaires³ lors de traitements thermiques.

Lorsqu'un acier inoxydable est soumis à un traitement thermique à une température T , les éléments d'alliage dont les teneurs sont supérieures à la solubilité de ceux-ci dans la solution solide à T , peuvent diffuser afin de former des phases secondaires plus stables. Leur nature dépend de la température T , du temps auquel le matériau est soumis à T et des conditions de refroidissement. La compréhension des mécanismes de formation de ces phases secondaires est importante car celles-ci entraînent un changement de composition de la matrice, qui peut engendrer la détérioration des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion des aciers inoxydables, en particulier aux joints de grains. Les principaux précipités et intermétalliques susceptibles de se former lors du vieillissement des aciers inoxydables sont présentés dans le tableau I.2.

3. Dans ce manuscrit, la notion de phase secondaire désigne toutes les nouvelles phases se formant dans les aciers lors de maintiens en température et lors du refroidissement.

TABLE I.2 – Détails des principaux précipités et intermétalliques observés dans les aciers duplex après vieillissement.

Phases	Formule chimique nominale	Structure cristallographique	Température de formation (°C)	Groupe d'espace	Paramètre de maille (nm)	Référence
σ	Fe-Cr-Mo	quadratique centré	600-1000	$P4_2/mnm$	a = 0,879-0,883 c = 0,454-0,459	[NIL 92, CHE 01]
χ	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	cubique centré	700-900	$I\bar{4}3m$	0,892	[KAS 61, NIL 92]
$M_{23}C_6$	$M_{23}C_6$	cubique faces centrées	500-950	$Fm\bar{3}m$	1,056-1,065	[YAK 87, LO 09]
Cr_2N	Cr_2N	trigonale	600-1050	$P\bar{3}1m$	a = 0,478-0,480 c = 0,444-0,447	[SIM 96, LEE 05, PAD 02]
CrN	CrN	cubique faces centrées		$Fm\bar{3}m$	0,4097-0,4577	[PAD 02]
G	$Ni_{16}Si_7Ti_6$	cubique faces centrées	300-500	$Fm\bar{3}m$	1.14	[SPI 63]
π	$Fe_7Mo_{13}N_4$	cubique	550-600	$P4_132$	0,647	[NIL 92]
τ		orthorhombique	550-650	$Fmmm$	a = 0,405 b = 0,484 c = 0,286	[RED 91]
R	Fe-Cr-Mo	trigonale	550-650	R3	a = 1,090 c = 1,934	[LO 09]

I.4.1 Précipités, intermétalliques et autres phases secondaires.

I.4.1.1 La phase σ .

La phase σ est sans conteste le plus étudié des intermétalliques répertoriés lors du vieillissement des aciers inoxydables. Elle est connue pour être dure et fragile, riche en chrome et en molybdène, entraînant une diminution drastique des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion du matériau [NIL 93, ALV 09]. Villanueva *et al* [VIL 06] ont étudié la précipitation de la phase σ dans les aciers austénitiques classiques (316L), superferritiques et duplex (2205) pour différents temps et températures de vieillissement. Ils ont conclu que les cinétiques de précipitation de la phase σ dans les aciers inoxydables peuvent être classées dans l'ordre décroissant suivant : duplex > superferritique > austénitique. En effet, les éléments σ -gènes sont Cr, Mo, Si, W, V, Ti, Nb et Mn tandis que Co, Al, C et N entravent la précipitation de la phase σ [PAD 02]. Les éléments σ -gènes et α -gènes sont presque identiques, exceptés pour l'aluminium et le manganèse. La ferrite contenant des teneurs en éléments σ -gènes plus élevées que l'austénite est plus sujette à subir la précipitation de la phase σ , d'autant plus que les cinétiques de diffusion sont plus rapides dans la ferrite. La cinétique de précipitation de la phase σ est la plus rapide dans les aciers duplex car la microstructure et la composition de ces derniers favorisent la transformation de la ferrite δ en phase σ et en austénite secondaire γ_2 . Ce mécanisme est expliqué dans la partie I.4.2.1.

Le nez de fragilisation associé à la phase σ , correspondant à une chute de la ténacité supérieure à 95%, est observé dès 5 min de vieillissement à 900 ± 50 °C pour le superduplex 2507 [NIL 93] et pour le duplex classique 2205 [CHE 02]. Dans sa revue sur les aciers inoxydables superduplex, Nilsson [NIL 92] met en avant le fait que pour la majorité des duplex, l'addition de molybdène et de tungstène déplace le nez de la courbe temps-température-transformation (TTT) de la phase σ vers les hautes températures et que le cuivre n'a pas d'effet sur celui-ci. Il rapporte aussi que le chrome et le molybdène augmentent les cinétiques de précipitation et la fraction volumique de la phase σ alors que le nickel augmente la cinétique de précipitation mais limite la fraction volumique de la phase σ .

I.4.1.2 La phase χ .

La phase χ est un intermétallique dont la cinétique de précipitation est plus rapide que celle de la phase σ , avec un nez de précipitation légèrement décalé vers les basses températures [PAD 09]. Le paramètre de maille de la phase χ est égal à environ trois fois celui de la ferrite, ce qui permet une croissance de χ en relation d'orientation cube-sur-cube avec la ferrite, où les plans (001) et les directions [001] des deux phases sont parallèles. La cohérence cristallographique des deux phases étant élevée, l'énergie nécessaire à la germination de la phase χ est faible et χ précipite plus rapidement que la phase σ . La phase χ est cependant moins stable que la phase σ et est absorbée par cette dernière pour des temps de vieillissement plus longs [CHE 02]. La phase χ est plus riche en molybdène que la phase σ et sa formation est facilitée par l'augmentation des teneurs en molybdène [LO 09].

I.4.1.3 Les carbures.

Les carbures qui se forment le plus fréquemment dans les aciers austénitiques lors de traitements thermiques sont de type $M_{23}C_6$, où M est principalement du chrome, partiellement substitué par Fe, Mo ou Ni [SOU 01]. Les $M_{23}C_6$ sont connus pour se former principalement aux joints de grains, entraînant une importante diminution de la résistance à la corrosion intergranulaire [LAC 90b, CHA 10] et sur les défauts cristallins [THO 90]. Beckitt *et al* [BEC 67] ont étudié les morphologies et les mécanismes de précipitation des carbures, aux niveaux des macles incohérentes et des dislocations à l'intérieur des grains. Ils montrent que généralement, les $M_{23}C_6$ ont des interfaces {111} et {110} planes, correspondant à la meilleure cohérence atomique avec l'austénite γ . Les relations entre la germination des carbures et la désorientation des joints de grains ont aussi été étudiées [PAD 02], en particulier par Hong *et al* [HON 01] qui ont montré que l'augmentation de la désorientation de deux grains adjacents entraîne un changement de géométrie des $M_{23}C_6$, de plaquettes à triangulaires.

Les $M_{23}C_6$ sont généralement le premier type de phases secondaires à précipiter dans les aciers austénitiques car ils sont semi-cohérents avec l'austénite γ . En effet, le paramètre de maille de la structure cubique faces centrées des $M_{23}C_6$ est environ égal à 3 fois celui de l'austénite γ , et ces

deux phases sont approximativement en relation d'orientation cube-sur-cube, décrite par l'équation I.7 [THO 90, SOU 01].

$$\{100\}_{M_{23}C_6} \parallel \{100\}_{\gamma} \text{ et } \langle 001 \rangle_{M_{23}C_6} \parallel \langle 001 \rangle_{\gamma} \quad (\text{I.7})$$

D'autres types de carbures tels que M_7C_3 , M_6C et MC ont aussi été observés dans les aciers inoxydables vieillis. La précipitation de M_7C_3 se produit uniquement dans les aciers austénitiques à hautes teneurs en carbone, ou lors des processus associés tels que la carburisation [BAV 90, LO 09]. Les précipités M_6C , de structure cubique faces centrées de type diamant, sont généralement minoritaires par rapport aux autres carbures, et sont favorisés par l'insertion de molybdène et d'azote [LO 09, PAD 02]. Enfin l'introduction d'éléments tels que V, Nb, Ti, Zr, Al, Hf et Ta, connus pour former des carbures intragranulaires de type MC de grande stabilité, est généralement utilisée pour limiter la précipitation des $M_{23}C_6$; ces aciers austénitiques sont dit stabilisés [BAV 90, PAD 02]. Les carbures MC ont une structure cubique faces centrées de type NaCl.

Les aciers duplex sont sujets à la précipitation des mêmes types de carbures que les aciers austénitiques. Les $M_{23}C_6$ précipitent dès quelques minutes à 700-900 °C et des M_7C_3 ont été répertoriés à plus hautes températures lorsque les teneurs en azote sont faibles [DES 90]. Les carbures sont observés aux trois interfaces γ/γ , δ/δ et γ/δ [NIL 92] et Lee *et al* [LEE 99] ont montré qu'aux joints de phases d'un acier duplex 2205, les $M_{23}C_6$ ont une relation d'orientation cube-sur-cube avec l'austénite, comme dans les aciers austénitiques, et croissent dans la ferrite.

I.4.1.4 Les nitrures.

Les aciers inoxydables modernes, en particulier les aciers duplex, contiennent de hautes teneurs en azote. Cet élément est susceptible de précipiter sous forme de nitrures si la concentration d'azote est supérieure à sa solubilité dans la matrice [SIM 96]. Les nitrures les plus couramment observés sont de type Cr_2N . Le vanadium est connu pour stabiliser ces nitrures [KNU 04], et peut partiellement se substituer au chrome des Cr_2N , de même que le fer et le molybdène [RAM 03]. D'après Thermo-Calc[®], le carbone peut se substituer partiellement à l'azote des Cr_2N [LEE 04], mais d'autres auteurs ont mesuré par EELS une composition stoechio-

métrique pour ce précipité, dans un acier austénitique vieilli [PET 99].

Les Cr_2N précipitent entre 600 °C et 1050 °C (c.f. tableau I.2), soit dans une gamme de température similaire à celle des carbures de type M_{23}C_6 et la précipitation simultanée de ces précipités est possible [ALV 09]. Les aciers inoxydables stabilisés contiennent des nitrures de type MN, qui précipitent à partir d'éléments comme Nb, Ti, Zr [KNU 04, PAD 02]. Ils ont la même structure que les carbures de type MC, avec une stabilité supérieure et une morphologie en facettes. La précipitation de CrN en forme de plaquettes a aussi été observée dans la ferrite d'un acier Fe-Cr [SEN 04], ainsi que dans la zone affectée thermiquement d'aciers duplex après soudage [PAD 09].

Les Cr_2N peuvent précipiter suivant différents mécanismes, dont la précipitation discontinue. Celle-ci, aussi appelée précipitation cellulaire, est couramment observée dans les aciers austénitiques relativement riches en azote [LO 09]. Cette précipitation démarre à un joint de grains où l'austénite sursaturée en azote se transforme en Cr_2N et en austénite appauvrie en chrome. Le joint de grains avance dans un des grains d'austénite sous l'effet de la force motrice de la transformation et conduit à une morphologie en lamelles caractéristique de la précipitation discontinue (c.f. figure I.4). Ce mécanisme a été intensément étudié par divers auteurs [KIK 91, AAR 99, MAN 01, KNU 04, LEE 06]. Il est cependant intéressant de noter que ce mécanisme de précipitation peut aussi se produire par la croissance de carbures de type M_{23}C_6 [LEE 11]. Les aciers duplex ne sont pas sensibles à ce type de précipitation qui a été uniquement reporté par Machado *et al* [MAC 00] après vieillissement d'un acier 25 %_m Cr, 17 %_m Mn et 0,54 %_m N.

Lee *et al* [LEE 06] ont tracé les courbes TTP (temps-température-précipitation) d'un acier austénitique Fe-18Cr-18Mn-2Mo-0,9N et montrent que les cinétiques de précipitations de Cr_2N les plus rapides sont intergranulaires, puis cellulaires, puis intragranulaires et le long des macles. Ces résultats sont en accord avec ceux de Simmons [SIM 96] sur un acier Fe-19Cr-5Mn-5Ni-3Mo-0,024C-0,7N. Les nitrures de types inter et intragranulaire ont une morphologie en forme de bâtonnet et sont couramment observés dans les duplex. Ramirez *et al* [RAM 03] ont étudié les premiers stades de la précipitation de nitrures dans les aciers duplex. Ils observent des Cr_2N intragranulaires après un traitement de ferritisation suivi d'une trempe et la croissance de Cr_2N aux joints de phases γ/δ

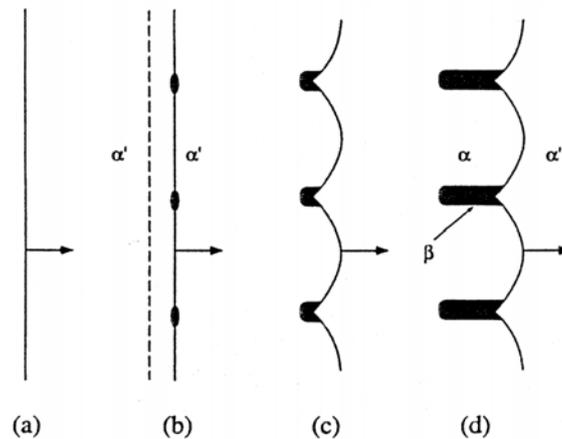


FIGURE I.4 – Schéma du mécanisme de précipitation discontinue de Fournelle-Clark [AAR 99]

lors de courts vieillissements. Josefsson *et al* [JOS 91] ont aussi observé des nitrures de type Cr_2N aux interfaces γ/δ et δ/δ dans un duplex 2507 pour des nez de précipitation respectivement à 800-900 °C et 700-800 °C.

I.4.1.5 La phase α'_{Cr} .

Lors du vieillissement à des températures intermédiaires, entre 250 et 560 °C dans le cas d'un système Fe-Cr, la ferrite est susceptible de se décomposer, à l'échelle de la dizaine de nanomètres, en deux phases ferritiques : l'une enrichie en chrome (α'_{Cr}) et l'autre en fer (α)⁴. Ce mécanisme de démixtion est dû à la faible miscibilité du chrome en solution solide dans une matrice de fer [WIL 57], dont la limite de solubilité est indiquée sur la figure I.5. La démixtion Fe-Cr entraîne un durcissement et une fragilisation de la ferrite, bien connu dans les aciers inoxydables sous la dénomination « fragilisation à 475 °C » [NIL 92, MIT 10]. La décomposition de la ferrite a été observée dans les aciers ferritiques, mais aussi dans les aciers inoxydables duplex, dans lesquels les cinétiques de décomposition sont nettement plus rapides. Bien que les mécanismes ne soient pas clairement compris, cette différence est due à la présence d'austénite même en faible proportion, et semble indépendante du ratio ferrite/austénite [DAN 00, MIL 95].

4. Les notations α' et α sont généralement utilisées pour désigner respectivement ces deux phases. Ces notations ne sont pas utilisées dans ce manuscrit où α' désigne la martensite cubique centrée

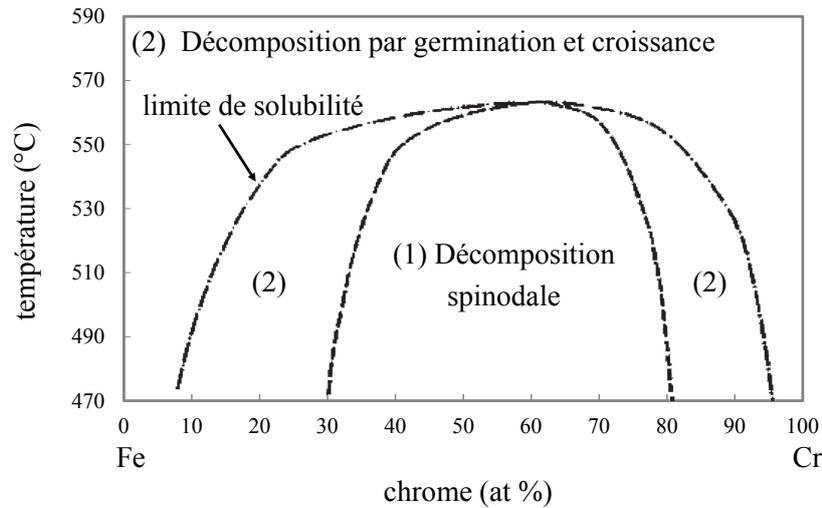


FIGURE I.5 – Diagramme de phase Fe-Cr [CHA 71]

En fonction de la température et de la composition de la ferrite, la décomposition peut se produire suivant deux mécanismes : soit par décomposition spinodale, soit par un mécanisme classique de germination et croissance. Ces mécanismes, dont les domaines de formation sont indiqués sur le diagramme de phase Fe-Cr en figure I.5, sont décrits dans la partie I.4.2.2.

La décomposition de la ferrite en α et α'_{Cr} peut être détectée par différentes techniques. La spectroscopie Mössbauer permet en particulier de détecter les premiers stades de la décomposition, cette technique étant sensible à l'environnement des atomes de fer [CHA 71]. La sonde atomique tomographique (SAT) est particulièrement adaptée à l'étude des phases α et α'_{Cr} [BRE 82, DAN 00] car cette technique permet de détecter de très faibles fluctuations de composition dans le volume analysé (c.f. partie II.1.1.5). L'observation de la ferrite décomposée au Microscope Electronique en Transmission (MET) n'est pas évidente car les phases α et α'_{Cr} sont cohérentes et ont la même structure cubique centrée. Certaines études MET ont cependant mis en évidence la décomposition de la ferrite par des profils de concentration chimique et par une évolution des contrastes en imagerie conventionnelle [WEN 04, NIL 92]. Il existe aussi d'autres méthodes pour détecter la décomposition de la ferrite [MIT 10, LO 09], telles que la DNPA (Diffusion des Neutrons aux Petits Angles), la FIM (la microscopie ionique) et les mesures de dureté

et de résilience, qui sont généralement utilisées pour détecter, de façon indirecte, l'avancée de la décomposition de la ferrite via le durcissement et la fragilisation du matériau.

A partir des concentrations locales à l'échelle du nanomètre mesurées en SAT, une analyse statistique des données de sonde atomique permet de mesurer la distance moyenne λ , aussi appelée longueur d'onde, entre deux phases α'_{Cr} [DAN 00, NOV 09, HAM 12b], la différence ΔC des compositions moyennes des phases α'_{Cr} et α [DAN 91, DAN 92b] et de déterminer l'avancée de la demixtion Fe-Cr à l'aide d'un paramètre de variation, noté V . Celui-ci varie entre 0, pour une ferrite dont la concentration en chrome est parfaitement homogène, et 2, dans le cas où la demixtion est totale, avec α'_{Cr} et α qui sont complètement séparés [MIL 96a, DAN 00, GAU 12]. La méthode d'obtention du paramètre V est décrite dans l'annexe C.1. Lors de la décomposition spinodale les paramètres V et ΔC augmentent avec le temps de vieillissement et sont corrélés linéairement à l'augmentation de la dureté de la ferrite, quelle que soit la température entre 300 °C et 400 °C [AUG 91, DAN 00]. Ces résultats ont permis de confirmer que la décomposition de la ferrite est la cause de l'augmentation de la dureté. Enfin, la loi régissant l'évolution de la longueur d'onde λ avec le temps de vieillissement est une des caractéristiques majeure de la décomposition spinodale, comme expliqué dans la partie I.4.2.2.

I.4.1.6 La phase G.

La phase G est un siliciure qui se forme dans les aciers austénitiques stabilisés avec du titane ou du niobium [SOU 01], mais elle est aussi observée lors de la décomposition de la ferrite à des températures inférieures à 500 °C. La phase G est particulièrement riche en nickel et en silicium et sa composition stœchiométrique est $Ni_{16}Si_7Ti_6$. Elle est connue pour cristalliser dans une structure c.f.c. (c.f. tableau I.2).

Dans le cas où cet intermétallique se forme lors de la décomposition de la ferrite, il se présente sous la forme de petites particules, de l'ordre du nanomètre à la dizaine de nanomètres, qui sont dispersées dans la matrice [DAN 00]. Cette dispersion n'est pas aléatoire, et les précipités de phase G sont observés aux interfaces α'_{Cr}/α [DAN 92a, LEA 92] et seraient donc fortement liés au mécanisme de décomposition de la ferrite.

Ce point est développé dans la partie I.4.2.2. De nombreuses variations de composition de la phase G sont répertoriées dans la littérature, en particulier par substitution du titane (c.f. tableau I.3). La phase G ayant un paramètre de maille environ quatre fois supérieur à celui de la ferrite, elle cristallise en relation d'orientation cube-sur-cube (c.f. équation I.7) avec cette dernière [MAT 97]. Hamaoka *et al* [HAM 12b, HAM 12a] ont cependant montré, par une étude d'analyses SAT et MET combinée, que toutes les particules de phase G détectées en SAT ne sont pas cristallisées, et que certaines ont conservé la structure c.c de la ferrite.

TABLE I.3 – Compositions mesurées par SAT, de la phase G et de la ferrite initiale dont elle est issue, pour différents aciers duplex vieillis dont la demixtion Fe-Cr est relativement avancée.

Phase et acier	Composition					
	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Mo
ferrite-CF8M [DAN 00]	-	-	6 \pm 1	0,4 \pm 0,1	2,8 \pm 0,4	2,2 \pm 0,3
phase G (CF8M 400 °C 30 000 h, V = 1,3 \pm 0,1) [DAN 00]	5-15	10-18	30-35	5-10	20-25	5-10
ferrite-CF3M [PAR 11]	61 \pm 1	27,5 \pm 0,2	5,5 \pm 0,1	0,6 \pm 0,1	2,6 \pm 0,1	2,4 \pm 0,3
phase G (CF3M 350 °C 200 000 h, V = 0,99 \pm 0,06) [PAR 11]	39,7 \pm 0,6	15,6 \pm 0,5	22,6 \pm 0,5	4,5 \pm 0,3	11,4 \pm 0,4	6,2 \pm 0,3
phase G (CF3M 1 000 h 400 °C, V = 0,96 \pm 0,03) [HAM 12b]	14,1	32,7	27,9	5,6	13,4	6,3

I.4.1.7 Les phases π , τ et R.

D'autres phases secondaires de fractions volumiques bien inférieures à celles des phases σ ou χ ont été observées dans les duplex après vieillissement, en particulier dans les superduplex. La phase R est un intermétallique riche en molybdène qui germe aux joints de grains ou dans la ferrite [LO 09]. La phase π , nitrure riche en molybdène et chrome, germe intragranulairement à des températures de l'ordre de 600 °C intragranulairement [NIL 92]. La phase τ germe en relation d'orientation avec la ferrite et croît en forme d'aiguilles dans celle-ci [RED 91]. Enfin, d'autres phases secondaires moins communes ont aussi été référencées

dans les aciers inoxydables [LO 09] et en particulier dans les aciers austénitiques [PAD 02].

Le tableau I.4 est une synthèse de la partie I.4 dans laquelle est présentée l'influence des éléments d'alliages sur les phases secondaires.

I.4.2 Mécanismes de formation.

I.4.2.1 A l'interface γ/δ .

La formation de nitrures, de carbures et d'intermétalliques telle que la phase σ entraîne une absorption des éléments d'alliages environnant et donc un appauvrissement local de la matrice. Dans les aciers duplex, cet appauvrissement se produit principalement dans la ferrite δ , où la diffusion est plus rapide et les teneurs en chrome plus élevées que dans l'austénite γ .

Josefsson *et al* [JOS 91] ont observé la précipitation de Cr_2N aux joints de phases γ/δ dans un acier duplex 2507 après 10 min de vieillissement à 850 °C. Aux premiers stades de la précipitation, l'austénite γ croît dans la ferrite δ , entre les nitrures présents sur les joints de phases γ/δ . Cette austénite est appelée austénite secondaire γ_2 , car sa composition diffère de l'austénite primaire. Lee *et al* [LEE 99] ont étudié la précipitation à l'interface γ/δ , lors du vieillissement isotherme d'un acier duplex 2205. D'après ces auteurs, la ferrite δ se décompose suivant une transformation eutectoïde de type :



Cette transformation se produit car la précipitation de M_{23}C_6 entraîne un appauvrissement local de la ferrite en chrome, au voisinage du joint de phases. Ils concluent que cet appauvrissement est la force motrice qui entraîne la croissance de l'austénite secondaire γ_2 dans la ferrite δ et conjointement, le rejet du chrome en excès par l'austénite γ_2 entraîne la croissance des M_{23}C_6 dans la ferrite δ . Lee *et al* [LEE 99] observent donc des lamelles d'austénite γ_2 et de M_{23}C_6 alternées, en relation d'orientation cube-sur-cube, dont la croissance a provoqué une migration de l'interface γ/δ correspondante. Ils reportent aussi un autre type de précipitation de M_{23}C_6 , où le joint de phases migre dans la ferrite δ mais les précipités restent sur l'interface γ/δ initial.

TABLE I.4 – Récapitulatif des effets des éléments d’alliage sur les phases secondaires décrits dans la partie I.4. Les températures de formation indiquées sont reprises du tableau I.2.

Phase	familles d’aciers concernées (sensibilité par ordre décroissant)	effet des éléments d’alliage	température de formation (°C)	Référence
σ	duplex > ferritique > austénitique	Cr, Mo, Si et W sont σ -gènes ; Ils augmentent la cinétique et la température de précipitation. Ni augmente la cinétique de précipitation mais diminue la fraction volumique de phase σ . Enfin N, C, Al et Co retardent sa formation.	600-1000	[NIL 92, PAD 02, LEE 04, VIL 06]
χ	duplex	Mo et W favorisent la formation de χ	700-900	[NIL 92, LO 09]
$M_{23}C_6$	austénitique > duplex > ferritique	En général M est principalement du Cr, partiellement substitué par Fe, Mn et Mo. L’azote n’est pas soluble dans les $M_{23}C_6$. Les éléments N, V, Nb, Ti, Al, Hf et Ta limitent la précipitation de $M_{23}C_6$ via la formation de carbures de type MC, plus stables.	500-950	[BAV 90, SOU 01, LO 09]
Cr_2N	austénitique > duplex > ferritique	V, Fe et Mo peuvent partiellement se substituer au Cr, et C à N. Nb, Ti, Al et Zr limitent la précipitation de Cr_2N , via la formation de nitrures de type MN.	600-1050	[KNU 04, LEE 04, PAD 02]
α'_{Cr}	duplex > ferritique	Cr, Mo, Ni et Mn sont connus pour favoriser la démixtion Fe-Cr.	280-550	[BRO 91, NIL 92, DAN 00, HED 13]
G	duplex > ferritique	Ni, Si, Ti et Mn favorisent la formation de la phase G dans la ferrite	300-500	[SPI 63, DAN 00]

Pour des temps de vieillissement supérieurs, Lee *et al* [LEE 99] observent la précipitation de la phase σ à l'interface γ/δ . Ils attribuent le retard de la germination de la phase σ par rapport à celle des $M_{23}C_6$ à sa cohérence cristallographique plus faible. Une fois la précipitation lamellaire terminée, ils observent une seconde décomposition de la ferrite δ , via une transformation eutectoïde au niveau du front de précipitation des $M_{23}C_6$, décrite par l'équation I.9. Celle-ci se produit par absorption du chrome par la phase σ et par rejet du nickel dans la ferrite δ adjacente.



L'azote et le carbone sont très peu solubles dans la phase σ [PAD 02], la précipitation de cette dernière se produit généralement après la formation de nitrures et de carbures, une fois que les taux en éléments interstitiels passent sous un certain seuil de concentration [SOU 01, LEE 04, VIL 06]. La précipitation de la phase σ dans les duplex est donc connue pour commencer à l'interface γ/δ , et se propage rapidement dans la ferrite δ [PAD 09]. En fonction de la composition chimique de l'acier cette transformation peut se produire jusqu'à disparition complète de la ferrite δ , comme montré par Josefsson, Nilsson et Wilson [JOS 91, NIL 93] sur un acier duplex 2507 vieilli 72 h à 700 °C, tandis qu'aucun changement microstructural n'est observé dans l'austénite.

La précipitation de la phase σ lors de refroidissements continus a été étudié par Chen *et al* [CHE 01] sur un acier duplex 2205. Ils ont ainsi observé les premiers stades de la précipitation de la phase σ à l'interface γ/δ et ont conclu que cette dernière germe préférentiellement sur des carbures intergranulaires de type $M_{23}C_6$, sans formation systématique d'austénite secondaire γ_2 et croît dans la ferrite δ car cette phase est plus riche en chrome et molybdène. Ils observent aussi la précipitation de la phase σ dans la ferrite au contact de $M_{23}C_6$ intragranulaires et attribuent cette germination hétérogène à la haute énergie d'interface $\delta/M_{23}C_6$ qui, dès lors, est un site de germination préférentiel pour la phase σ . Enfin, Chen *et al* [CHE 01] ont aussi reporté dans leur étude les différentes relations d'orientation existant entre la phase σ et les phases γ et δ .

Ramirez *et al* [RAM 03] proposent un mécanisme combinant la précipitation de nitrures et d'austénite γ_2 à l'interface γ/δ , à partir d'une

étude de cinq aciers duplex en température. Ceux-ci ont subi un traitement de ferritisation suivi d'une trempe, durant laquelle se sont formés des Cr_2N intragranulaires dans la ferrite δ . Après de courts traitements thermiques, de 5 s et 10 s, à des températures comprises entre 900 °C et 1 200 °C, la germination et la croissance de Cr_2N à l'interface γ/δ est observée. Ils reportent que l'azote provient d'un mécanisme de diffusion longue distance, issu principalement de la dissolution des nitrures intragranulaires et dans une moindre mesure de l'austénite primaire, et que le chrome, ainsi que du molybdène et du vanadium, proviennent de la ferrite δ environnante par un mécanisme de diffusion courte distance. Ils concluent que la précipitation des Cr_2N est un mécanisme contrôlé par la diffusion des éléments lourds, tels que Cr, V, Ni et Mo. L'appauvrissement résultant dans la ferrite δ , et le flux d'azote vers les Cr_2N sont favorables à la croissance de l'austénite γ dans la ferrite δ , appelée γ_2 , via la migration du joint de phases γ_2/δ dans la ferrite δ . Les croissances respectives des nitrures et de l'austénite γ_2 sont en compétition pour absorber l'azote provenant de la ferrite δ , et l'austénite γ_2 continue ensuite à croître, laissant les Cr_2N sur l'interface γ/δ initiale. Pour des temps de vieillissement plus longs, ces Cr_2N piégés à l'interface γ/γ_2 se dissolvent car ceux-ci ne sont pas stables dans l'austénite γ . Ramirez *et al* [RAM 03] attribuent la cinétique de ce mécanisme de dissolution aux cinétiques de diffusion des éléments substitutionnels dans l'austénite γ .

I.4.2.2 Démixtion Fe-Cr et précipitation associée.

Les deux mécanismes de demixtion Fe-Cr sont la précipitation classique par germination et croissance et la décomposition spinodale, schématisés sur la figure I.6. Lors de la décomposition par germination et croissance, les précipités de α'_{Cr} dispersés dans la matrice α , germent directement à leur composition d'équilibre et croissent en absorbant les éléments environnants. Les interfaces chimiques entre α'_{Cr} et α sont donc nettes et les précipités sont cohérents avec la phase mère [POR 92]. Lors de la décomposition spinodale des fluctuations de composition apparaissent, qui donnent lieu à un enrichissement progressif de zones α'_{Cr} et α , en chrome et en fer [MIT 10, POR 92]. D'un point de vue microstructural, les phases α'_{Cr} et α forment des réseaux interconnectés dont les interfaces sont progressives [BRE 82]. L'image d'une mousse est souvent

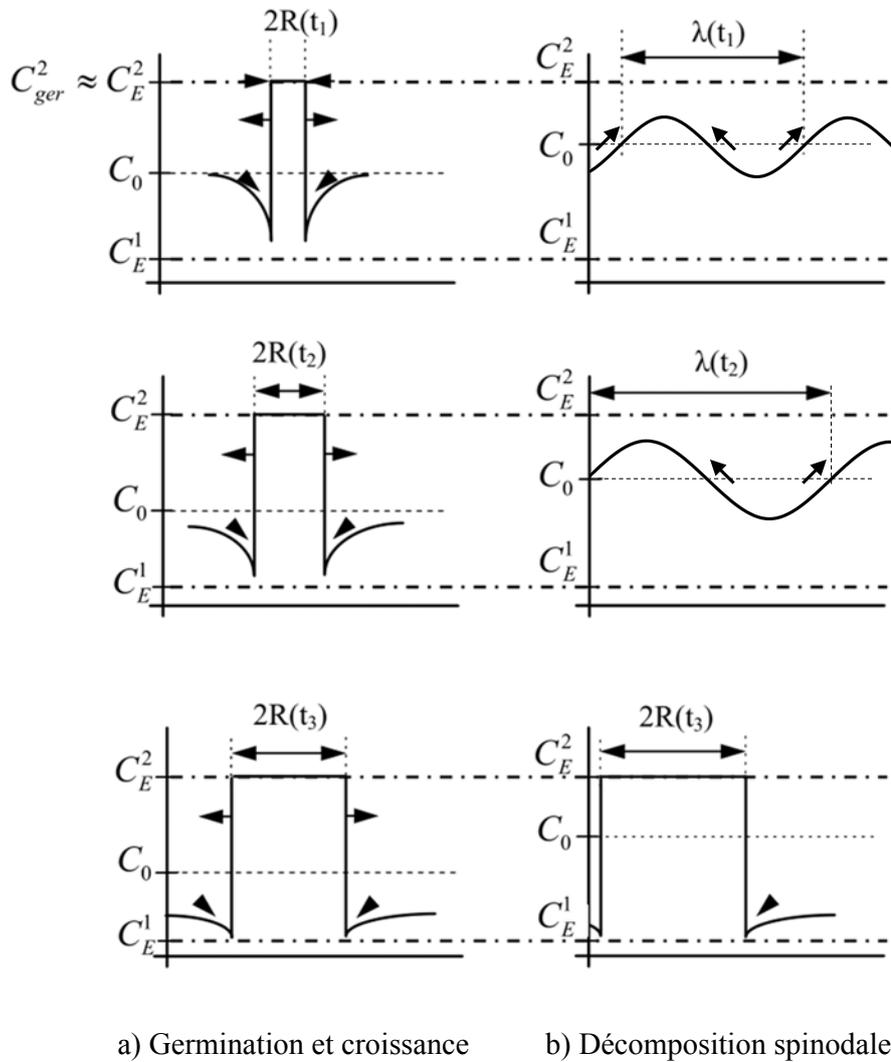


FIGURE I.6 – Formation de précipités par un mécanisme classique de germination et croissance ou par décomposition spinodale. C_0 , C_E^1 et C_E^2 sont respectivement la composition initiale de la phase 1 et les compositions d'équilibre de la phase 1 et de la phase 2. R est le rayon des germes puis des précipités et λ est la longueur d'onde des fluctuations [CAH 68].

utilisée pour décrire la morphologie de la ferrite lors de la décomposition spinodale. Cependant, quel que soit le mécanisme de décomposition de la ferrite, la morphologie de α'_{Cr} et α devient identique lorsque le système tend vers l'équilibre, avec respectivement des concentrations égales aux limites de solubilités du chrome dans le fer et du fer dans le chrome (c.f. figure I.6).

Dans le cas d'un mécanisme de germination et croissance classique, où la croissance est régie par la diffusion, le rayon de la phase étudiée évolue théoriquement suivant une loi d'équation I.10, où $a = 0,5$. Cet exposant de temps a est une constante et ϕ représente une grandeur de la phase étudiée, le diamètre de la phase α'_{Cr} ici.

$$\phi(t) \sim t^a \quad (\text{I.10})$$

Une des caractéristique principale de la décomposition spinodale est que la longueur d'onde λ (c.f. figure I.6) évolue en accord avec cette théorie, pour un exposant de temps $a = 0,2$ [LAN 75]. Les mesures expérimentales, principalement effectuées par sonde atomique, confirment que l'évolution de λ est décrite par une loi d'équation I.10 pour des valeurs de a comprises entre 0,15 et 0,2 lors de la décomposition spinodale de la ferrite entre 300 °C et 400 °C [DAN 00, PAR 11].

La demixtion de la ferrite par décomposition spinodale est donc considérée comme un mécanisme thermiquement activé qui suit une loi d'Arrhenius, compte tenu du fait que l'exposant de temps a est constant. L'énergie d'activation Q déterminée pour ce mécanisme est environ égal à $240 \pm 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [DAN 00, PAR 11], en cohérence avec l'énergie d'activation de la diffusion du chrome dans le fer ($Q = 250,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [MEH 90]). Hamaoka *et al* [HAM 12b] ont déterminé une énergie d'activation supérieure pour la décomposition de la ferrite de $Q = 272 \text{ kJ.mol}^{-1}$, à partir de paramètres V constants à différentes températures, entre 350 °C et 450 °C. Bien que la différence entre ces deux résultats ne soit pas significative, elle provient peut être de la différence de gamme de température étudiée et d'un possible changement de mécanisme entre 400 °C et 450 °C.

Meyer *et al* [MEY 11] ont étudié la relation entre la composition chimique de la ferrite et la fragilisation, aux travers de mesures de résilience sur six différents aciers duplex commerciaux, vieillis entre 250 °C

et 400 °C. Lors des vieillissements, ils observent la décomposition de la ferrite mais pas de phase G, même après plusieurs milliers d'heures. Ils attribuent la fragilisation à la décomposition de la ferrite. Les énergies d'activation qu'ils ont déterminées à partir de ces mesures sont comprises entre 100 kJ.mol⁻¹, pour les aciers les moins alliés et 300 kJ.mol⁻¹ pour les plus alliés. Ils ont donc établi une corrélation entre la composition chimique de la ferrite des différents aciers et les énergies d'activation associées aux phénomènes de fragilisation, et Q (en kJ.mol⁻¹) suit une loi empirique de type :

$$Q = -64 - 2\%Cr - 49\%Si - 5\%Mo - 11\%Cu + 33\%Ni + 64\%Mn + 4123\%N \quad (\text{I.11})$$

Ces auteurs attribuent l'effet fragilisant du cuivre à sa tendance à précipiter, au vue de la faible solubilité de cet élément dans le fer [DUR 03, PER 05], et non à son effet sur la décomposition. Ils concluent que la fragilisation ne peut pas uniquement être un effet de la diffusion du chrome et du fer et que globalement, les éléments α -gènes ont tendance à favoriser la fragilisation, et donc la décomposition de la ferrite, au contraire des éléments γ -gènes. L'effet du chrome, du molybdène et du cuivre sur la fragilisation de la ferrite avait déjà été reporté antérieurement [NIL 92]. Mais l'effet des autres éléments semble plus controversé. En effet, des études en spectrométrie Mössbauer [SOL 78], en sonde atomique [BRO 91] et des calculs thermodynamiques [MIL 96b] ont montré que le nickel favorise la décomposition spinodale. D'autres études ont montré que l'énergie d'activation de ce mécanisme semble indépendante du taux de nickel et aurait plutôt une influence sur le terme pré-exponentiel [DAN 00]. Enfin, Hedström *et al* [HED 13] ont montré par SAT, à partir du vieillissement d'aciers ferritiques à 450-500 °C, que le manganèse accélère aussi la demixtion Fe-Cr mais que son effet est moins important que celui du nickel.

D'autre part, la phase G précipite aux interfaces α'_{Cr}/α [DAN 92a, LEA 92]. La phase G étant enrichie en tous les éléments autres que le fer et le chrome (c.f. tableau I.3), une explication avancée pour expliquer sa formation est le rejet de ces éléments par les phases α'_{Cr} et α , qui s'agglomèrent et cristallisent aux interfaces α'_{Cr}/α [MAT 97]. Tous les éléments d'alliage autres que le chrome contribuent donc à la stabilité

de la phase G, à des degrés différents. Le silicium et le manganèse, et surtout le nickel sont les éléments les plus importants, tandis que l'effet du molybdène semble faible [DAN 00]. L'augmentation des teneurs en éléments d'alliage dans la ferrite, en particulier en nickel, augmente donc la fraction volumique de la phase G après vieillissement [DAN 92a]. Enfin un enrichissement en carbone a aussi été observé [DAN 00], alors que des mesures d'EELS montrent que cela ne semble pas être le cas dans la phase G des aciers austénitiques stabilisés [SOU 01].

L'évolution du diamètre des précipités de phase G peut être décrit par l'équation I.10 pour un exposant de temps a de 0,15 - 0,16 [DAN 92a, PAR 11], très similaire à celui de la décomposition spinodale. La composition variable et surtout la valeur de cet exposant, différent de 0,5, montre que la précipitation de la phase G n'est pas régie par un mécanisme de germination et croissance. De plus, les valeurs des exposants de temps a caractérisant l'évolution de λ lors de la décomposition spinodale et l'évolution du diamètre moyen des particules de phase G confirment que ces deux mécanismes sont fortement liés.

L'énergie d'activation de formation de la phase G est compliquée à déterminer, car la précipitation de cet intermétallique ne semble pas avoir d'effet sur les propriétés mécaniques de la ferrite décomposée [PAR 11], bien que ce point soit sujet à controverse [DAN 00]. Le mécanisme de formation de la phase G est généralement considéré comme thermiquement activé, et son énergie d'activation est équivalente à celle de la décomposition spinodale, soit 240 kJ.mol^{-1} , comme montré par analyses de SAT à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ et $325 \text{ }^\circ\text{C}$ [PAR 11]. Leax *et al* [LEA 92] donnent cependant une énergie d'activation nettement plus faible, de $140 \pm 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et Hamaoka *et al* [HAM 12b] mesurent un exposant de temps a (c.f. équation I.10) qui n'est pas constant avec la température de vieillissement, et qui augmente de 0,08 à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ à 0,24 à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, en contradiction avec l'hypothèse d'un mécanisme thermiquement activé. De plus Danoix *et al* [DAN 00] reportent qu'à un état de décomposition spinodale équivalent, c'est-à-dire à V équivalent, l'intensité de la précipitation de la phase G diminue avec l'augmentation de la température. Ce point est cohérent avec les résultats de Hamaoka *et al* [HAM 12b, HAM 12a] qui ont observé une densité de particules de phase G d'autant plus importante que la température était basse, mais de diamètre moyen d'autant plus faible, dans une fourchette $350\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$. Ils ont aussi observé que la

densité de phase G dépend de la position dans le grain, et que celle-ci est très faible aux environs des joints de phases γ/δ . Ces différents résultats montrent que le mécanisme de formation de la phase G lors de la décomposition spinodale n'est pas encore clairement compris.

Un autre mécanisme de précipitation de la phase G est proposé par Murayama *et al* [MUR 99] à partir de l'étude du vieillissement d'un acier ferrito-martensitique contenant 2,9 %_{at} de cuivre, recuit 4 h à 580 °C puis vieilli à 400 °C jusqu'à 5 000 h. Après le recuit ils observent des précipités de type $\varepsilon - Cu$ dans la martensite et lors du vieillissement une demixtion de la martensite en phases α'_{Cr} et α ainsi que la précipitation de particules de phase G. Ils reportent que la phase G a germé aux interfaces $\varepsilon - Cu$ /martensite et non aux interfaces α/α'_{Cr} , et que les précipités de cuivre agissent donc comme des sites de nucléation hétérogènes favorables à la formation de la phase G par germination et croissance. Cette théorie semble en accord avec les travaux de Hättestrand *et al* [STI 98, Hä 04] sur des aciers maraging 9Ni-12Cr-2Cu vieillis à 475 °C, pour lesquels des précipités riches en cuivre agissent comme site de nucléation pour des précipités de type $Ni_3(Ti,Al)$, de structure cristalline non-identifiée. Aucune demixtion Fe-Cr n'a cependant été observée sur ces aciers, compte tenu de la température de vieillissement plus élevée et de teneurs en chrome plus faible (c.f. figure I.5).

I.4.3 Stabilité de l'austénite ; vis-à-vis de la transformation martensitique.

La structure cubique faces centrées de l'austénite γ est connue pour être stable à hautes températures mais peut être métastable ou instable à basses températures [THO 90]. Dans ce cas, si les vitesses de diffusion des éléments d'alliage sont trop lentes, l'austénite se transforme en martensite (notée α') via une transformation displacive [POR 92]. Cette transformation peut se produire sous l'effet de vitesses de refroidissement rapides à partir d'un domaine austénitique stable à hautes températures, typiquement lors de la trempe à l'eau d'un acier Fe-C. Dans le cas où le domaine austénitique est stabilisé par des éléments γ -gènes, les températures auxquelles commence la transformation sont plus basses, les vitesses de diffusion sont donc plus lentes et la transformation martensitique peut se produire lors d'un refroidissement lent. C'est par exemple le

cas des aciers inoxydables martensitiques [BLE 90]. La martensite peut aussi se former sous l'effet d'une contrainte mécanique, telle que la déformation à froid. Ce mécanisme n'est pas abordé dans cette étude où seule la martensite de trempe est considérée.

La martensite a une structure quadratique centrée, due à la présence d'atomes de carbone dans ses sites interstitiels. Le paramètre c augmente et le paramètre a diminue avec l'augmentation de la concentration en atomes interstitiels [LAC 90b]. Lorsque celle-ci est faible, la structure de la maille de la martensite peut être considérée comme cubique centrée [BLE 90].

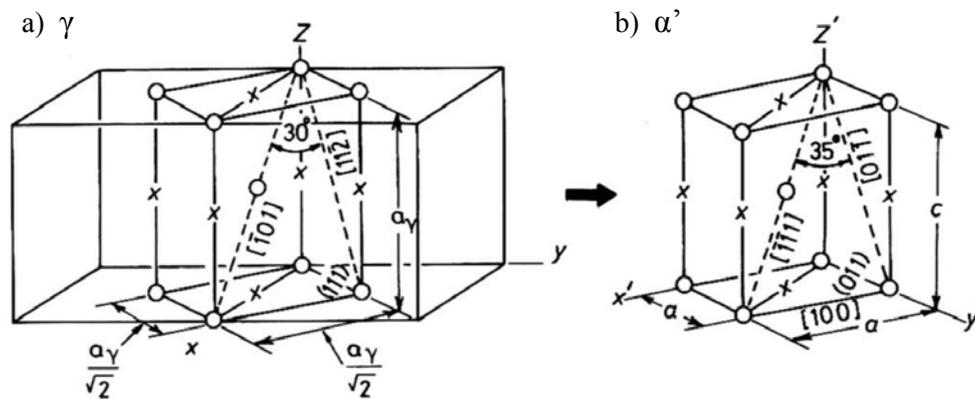


FIGURE I.7 – Transformation de l'austénite γ en martensite α' suivant la relation de Bain. Les sites interstitiels susceptibles d'accueillir un atome de carbone sont indiqués par des croix. Pour obtenir la structure c.c. de α' à partir de la maille c.f.c. de γ , une contraction d'environ 20 % dans l'axe c et des dilatations d'environ 12 % dans les axes a sont nécessaires [POR 92].

D'un point de vue cristallographique, la transformation martensitique qui nécessite le moins de déplacements d'atomes et qui engendre le moins de contraintes dans la phase mère est décrite par le modèle de Bain [POR 92] et illustrée par la figure I.7. Le passage d'une maille austénitique c.f.c. à une maille c.c. de martensite s'effectue par une contraction de 20 % du paramètre c et une elongation de 12% du paramètre a de la martensite. La figure I.7 montre les correspondances entre les plans denses $(111)_\gamma$ et $(011)_{\alpha'}$, ainsi qu'entre les directions denses $[\bar{1}01]_\gamma$ et $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$, $[1\bar{1}0]_\gamma$ et $[100]_{\alpha'}$ et $[11\bar{2}]_\gamma$ et $[01\bar{1}]_{\alpha'}$. Expérimentalement, une interface cohérente est généralement observée entre l'austénite et la martensite, qui se traduit par un plan atomique invariant lors de la trans-

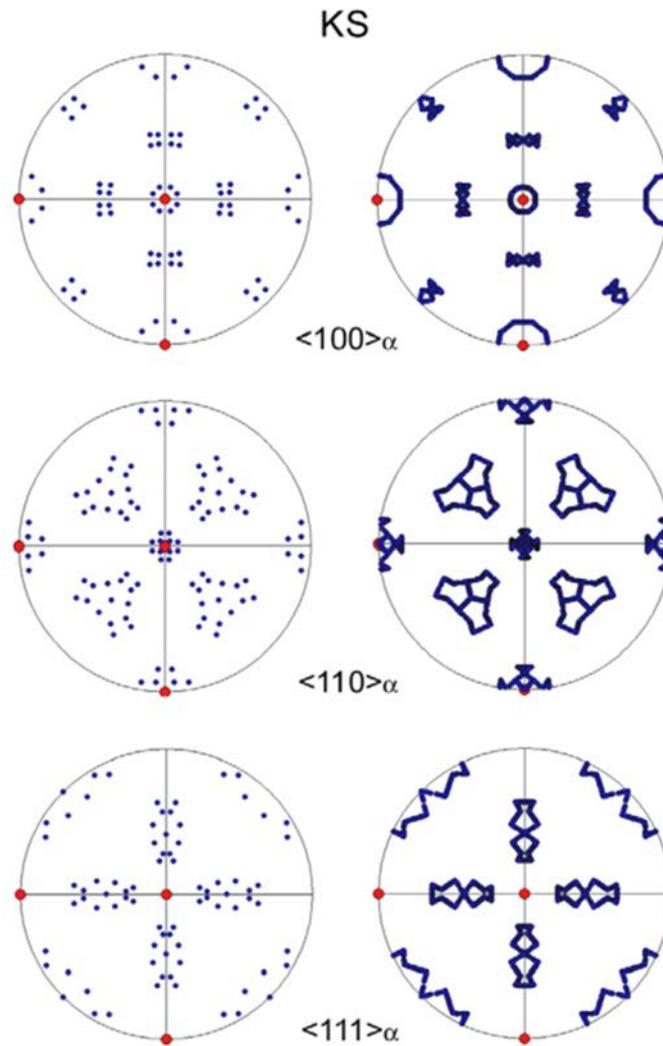


FIGURE I.8 – Simulations des figures de pôles caractéristiques d’une transformation martensitique, pour les plans $\langle 100 \rangle_\alpha$, $\langle 110 \rangle_\alpha$ et $\langle 111 \rangle_\alpha$. La première colonne représente les 24 variants K-S (points bleus) pouvant être obtenus à partir de la transformation du grain d’austénite γ parent (points rouges). Dans la seconde colonne se trouvent les représentations schématiques correspondantes aux symboles continus expérimentalement observés en EBSD [CAY 10].

formation. Or la présence de ce plan invariant est incompatible avec les déformations engendrées pas la transformation de Bain. L'ajout d'un mécanisme de cisaillement au modèle de Bain, via des mécanismes de glissements, de dislocations ou de maclages, est une solution communément acceptée pour expliquer la transformation martensitique. L'austénite mère et la martensite sont donc en relation d'orientation, dont les plus courantes sont les R.O. de K-S et de N-W (c.f. équations I.3 et I.4).

Cayron[CAY 13] remet en cause la théorie de Bain couplée à un cisaillement car l'énergie nécessaire à cette transformation reste élevée et qu'à l'heure actuelle les différentes étapes de cette transformation n'ont jamais été observées expérimentalement. De plus les figures de pôles obtenues en diffraction des rayons X ou en EBSD (Electron Backscatter Diffraction) sur des grains de martensite ne montrent pas de tâches de diffraction précises, qui correspondraient aux différents variants caractéristiques des R.O. entre la martensite et le grain mère d'austénite γ , mais des symboles continus (c.f. figure I.8). Cayron[CAY 13] attribue ces figures de pôle à un modèle de transformation martensitique en une seule étape. Lors de la germination de la martensite α' , l'austénite γ est déformée de telle sorte qu'elle se transforme suivant une relation d'orientation de Pitsch, exposée en équation I.12. La martensite α' continue ensuite à croître en R.O. de Pitsch dans l'austénite γ déformée et est donc graduellement désorientée par rapport à l'orientation de l'austénite γ non-déformée, ou loin du germe, jusqu'à atteindre des R.O. de K-S ou de N-W avec cette dernière. Les désorientations graduelles des grains de martensite expliquent les symboles continus observés sur les figures de pôle. Ce modèle a l'avantage de ne présenter qu'une étape, dont les déformations entre les mailles c.f.c. et c.c. sont de 0 %, -5,7 % et 15,5 %, soit nettement inférieures à celles de la théorie de Bain couplée à un mécanisme de cisaillement.

$$(110)_\gamma \parallel (111)_\alpha, [001]_\gamma \parallel [\bar{1}10]_\alpha \text{ et } [\bar{1}10]_\gamma \parallel [11\bar{2}]_\alpha \quad (\text{I.12})$$

La transformation martensitique dépend uniquement de la composition chimique, de la vitesse de trempe et de la température. M_s est définie comme la température à laquelle la transformation commence, et M_f la température où la transformation s'arrête, au dessous de laquelle la quantité de martensite n'augmente plus. Descendre à des températures

inférieures à M_f n'exclut pas la présence d'austénite résiduelle qui est stabilisée par les contraintes de compression engendrées par l'augmentation de volume, caractéristique de la transformation martensitique [BLE 90]. Plusieurs modèles ont été développés pour essayer de calculer la température M_s des aciers inoxydables en fonction de leur composition chimique [AND 65, CAP 02], dont celui de Eichelman et Hull [EIC 53], présenté par l'équation I.13, qui prend en compte l'azote.

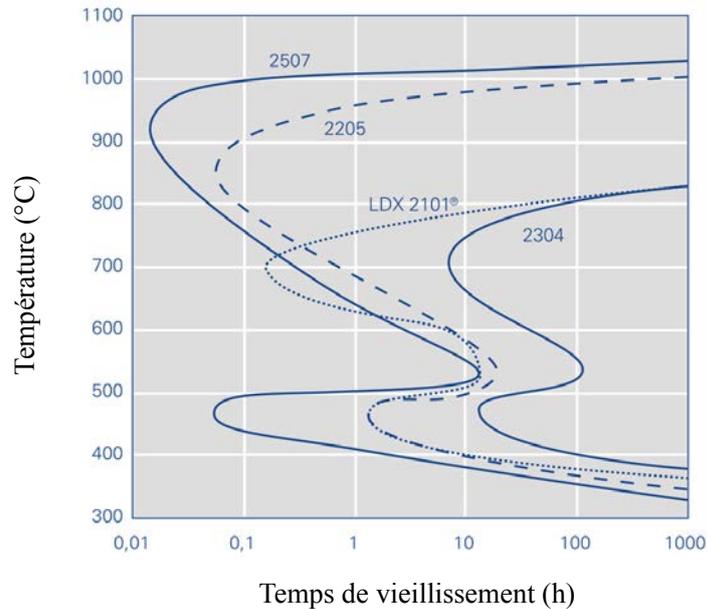
$$M_s(^{\circ}C, \%m) = 1302 - 42 \times Cr - 61 \times Ni - 33 \times Mn - 28 \times Si - 1667 \times (C + N) \quad (\text{I.13})$$

D'après ces modèles, la plupart des éléments d'alliage entraînent une diminution de la température M_s et donc une augmentation de la stabilité de l'austénite vis-à-vis de la transformation martensitique, excepté pour certains éléments mineurs, dont les effets sont controversés, tels que le cobalt, le tungstène ou le titane.

I.5 Etat de l'art du vieillissement des aciers lean duplex 2101.

Les aciers inoxydables lean duplex sont principalement allégés en chrome, nickel et molybdène par rapport aux aciers duplex classiques, et enrichis en azote et en manganèse afin de conserver des fractions volumiques de ferrite δ et d'austénite γ équivalentes (c.f. tableau I.1). Le chrome et le molybdène favorisant la formation de phases secondaires, de même que le nickel à des températures intermédiaires (c.f. partie I.4), les lean duplex sont donc théoriquement moins sensibles à des phénomènes de précipitation que les aciers duplex classiques. La figure I.9, où sont représentées les courbes de fragilisation de différents aciers duplex, illustre ce postulat. En effet, les deux nez de fragilisation des aciers lean duplex 2101 sont décalés vers des temps de vieillissement plus longs par rapport aux aciers duplex 2205 et 2507.

Zhang *et al* [ZHA 09] ont montré que la fragilisation maximale de l'acier lean duplex 2101 se produit lors du vieillissement à des températures comprises entre 650 °C et 750 °C, pour lesquelles la résilience chute dès quelques minutes de vieillissement avant de se stabiliser. Cette fragili-



© www.outokumpu.com

FIGURE I.9 – Courbes de fragilisation de différents aciers duplex, correspondant à une diminution de 50 % de la résilience par rapport aux valeurs après traitement d’hypertrempe.

sation est due à la précipitation de nitrures et de carbures aux interfaces, et non à la précipitation de phase σ comme c’est le cas pour le 2205. En effet, la teneur en molybdène de l’acier lean duplex 2101 est relativement faible, de l’ordre de 0,3 % $_m$, et n’est pas favorable à une cinétique de précipitation de phase σ rapide [JOH 02]. Zhang *et al* [ZHA 10] ont observé de petits précipités intragranulaires dans la ferrite dès 6 min de vieillissement à 700 °C et des précipités intergranulaires dès 15 min de vieillissement, aux interfaces γ/δ et δ/δ . Aux joints de phases la précipitation s’accompagne de la formation d’austénite γ_2 par décomposition de la ferrite δ . Les précipités sont indexés comme des nitrures de type Cr_2N par diffraction des rayons X, et dans une moindre mesure comme des carbures de type M_{23}C_6 , en accord avec les calculs Thermo-Calc[®].

Des résultats similaires ont été obtenus par Liljas *et al* [JOH 02, LIL 08b, LIU 08] lors de l’étude du vieillissement de l’acier lean duplex 2101. Ceux-ci mesurent en plus une seconde diminution de la résilience, entre 10 h et 100 h à 700 °C, attribuée à la précipitation de la phase σ , qu’ils observent sur un l’échantillon vieilli 100 h. Cette précipitation est confirmée par Gao *et al* [GAO 09] qui observent de la phase σ

dès 48 h de vieillissement à 700 °C alors que Calliari *et al* [CAL 11] n'en observent pas, même après des vieillissements de 750 h, compris entre 650 °C et 1 000 °C, d'un lean duplex Fe-22,5Cr-4Mn-1.1Ni-0,07Mo-0,026C-0,13N.

Compte tenu des faibles teneurs en éléments d'alliage, la stabilité de l'austénite γ du lean duplex 2101 est limitée, en particulier vis-à-vis de la formation de martensite de déformation [LIL 08b]. Calliari *et al* [CAL 08] reportent effectivement la formation de martensite après laminage à froid ou après des maintiens en température, pour lesquels quels que soient les taux de refroidissement, la même quantité de martensite est observée sur l'état final. L'effet du laminage à froid sur la microstructure et les propriétés magnétiques d'un acier lean duplex a été étudié par Baldo *et al* [BAL 10]. Lee *et al* [LEE 12] ont aussi reporté l'instabilité de l'austénite γ lors du vieillissement d'un acier inoxydable sans nickel.

La démixtion de la ferrite dans les aciers lean duplex a été relativement peu étudiée [MIT 10], excepté par Meyer *et al* [MEY 11] qui ont quantifié la fragilisation d'un acier lean duplex 2202 par mesures de résilience et calculé l'énergie d'activation correspondante. Cette dernière est égale à 120 kJ.mol⁻¹ ou 160 kJ.mol⁻¹, suivant la méthode de calculs utilisée.

Conclusion

Les études qui ont été effectuées sur l'évolution de la microstructure de l'acier lean duplex 2101 lors du vieillissement ont principalement porté sur les premiers stades de précipitation, à des températures comprises dans le nez de fragilisation à 700 °C. Peu d'informations sur les cinétiques de précipitation et la stabilité des phases secondaires sont cependant disponibles. En particulier les cinétiques de précipitation de la phase σ , la stabilité de l'austénite γ et le nez de fragilisation à 475 °C du lean duplex 2101 ont été peu étudiés. D'un point de vue plus général, les mécanismes de précipitation à l'interface γ/δ des aciers duplex ont été décrits dans plusieurs études [LEE 99, NIL 92, RAM 03] alors que relativement peu d'informations sont disponibles sur les mécanismes se produisant aux interfaces δ/δ et γ/γ . Dans le cadre de cette thèse, nous essayons de répondre à ces problématiques.

CHAPITRE II

Contexte expérimental

Le matériau étudié est un acier inoxydable lean duplex 2101 et nous nous sommes principalement intéressés à l'étude du vieillissement de celui-ci, à différentes températures. Les changements microstructuraux induits par le vieillissement ont été caractérisés par des techniques d'investigation indirectes, telles que les mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE) ou de dureté, et directes, telles que le MEB, l'EBSD et la nanotomographie FIB pour les observations à l'échelle du micromètre et le MET et la SAT pour observer les changements microstructuraux les plus fins.

Le principe et l'intérêt de chacune de ces techniques sont décrits dans la première partie de ce chapitre. Les paramètres expérimentaux utilisés et les préparations effectuées sont précisés, ainsi que les conditions des traitements thermiques effectués. Dans une seconde partie, la caractérisation de l'alliage de base est présentée. Un diagramme des fractions de phases du lean duplex 2101 en fonction de la température, tracé avec le logiciel Thermo-Calc[®], complète cette partie, et est comparé aux résultats expérimentaux.

Sommaire

II.1 Conditions expérimentales de suivi de la micro-structure.	47
II.1.1 Techniques d'investigations directes : la microscopie	47
II.1.1.1 Microscopie optique.	47
II.1.1.2 MEB et EBSD	48
II.1.1.3 MET	54
II.1.1.4 Nano-tomographie FIB	56
II.1.1.5 SAT	60
II.1.2 Techniques d'investigation indirectes	62
II.1.2.1 Principe du PTE.	62
II.1.2.2 Méthodologie de mesure : PTE et dureté	65
II.1.3 Traitements thermiques	67
II.2 Alliage de base	68
II.2.1 Microstructure.	69
II.2.2 Thermo-Calc®	73

II.1 Conditions expérimentales de suivi de la microstructure.

II.1.1 Techniques d'investigations directes : la microscopie.

Différentes techniques de microscopie ont été utilisées pour caractériser la microstructure du matériau, en fonction de l'information recherchée et de l'échelle d'observation requise. Sauf mention contraire, toutes les observations microstructurales présentées dans les prochains chapitres ont été réalisées dans la direction normale de la plaque de lean duplex 2101, après avoir poli la surface d'une épaisseur de $300\ \mu\text{m}$ minimum.

II.1.1.1 Microscopie optique.

La microscopie optique a été utilisée pour caractériser les pourcentages de phases de l'alliage de base, composé de ferrite δ et d'austénite γ . Le matériau est enrobé à chaud et poli aux papiers SiC jusqu'à une granulométrie P 1200. Afin de révéler les deux phases, l'échantillon subit une attaque électrochimique à température ambiante, lors de laquelle une tension de 5 V est appliquée pendant 15 s dans un électrolyte de KOH de $0.1\ \text{g.L}^{-1}$, sans agitation. La ferrite δ apparaît avec un contraste plus sombre que l'austénite γ (c.f. figure II.1) et le pourcentage de phases est déterminé par analyse d'images, avec le logiciel ImageJ [SCH 12]. 25 micrographies optiques prises aléatoirement sur les différentes faces des échantillons sont analysées, pour une surface totale d'environ $10\ \text{mm}^2$.

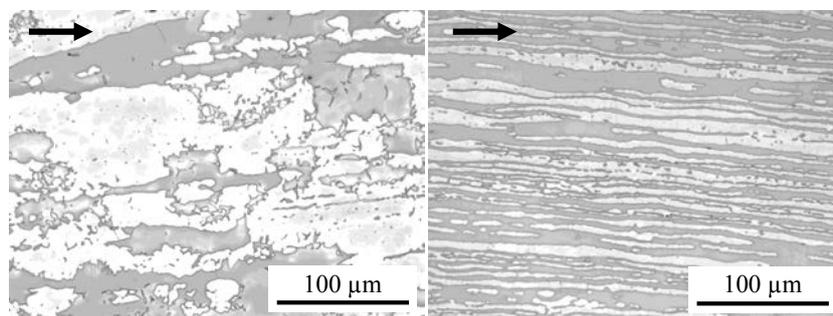


FIGURE II.1 – Micrographies optiques du lean duplex 2101 ayant subi une attaque électrochimique dans un électrolyte de KOH, observées dans la direction normale (à gauche) et dans la direction transversale (à droite). La flèche représente la direction de laminage.

II.1.1.2 Microscopie électronique à balayage et EBSD.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer localement la microstructure, en particulier les phénomènes de précipitation en imagerie et les transformations de phases en EBSD. Les échantillons ont été préparés de telle sorte qu'ils puissent être observés en imagerie et par analyses EBSD. Les échantillons ne sont donc pas enrobés mais directement collés sur un plot métallique avec de la laque d'argent. Ceci permet d'obtenir une évacuation des charges optimale et de limiter l'encombrement de la chambre du MEB lors de l'analyse EBSD. Les échantillons sont polis aux papiers SiC jusqu'à une granulométrie P 2500, puis avec des solutions diamantées de granulométrie $3\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m}$. Une suspension colloïdale de silice est utilisée pour l'étape finale du polissage, afin d'attaquer légèrement différemment les phases de l'échantillon, pour optimiser l'indexation en EBSD et obtenir de légères différences de contraste en MEB.

Les analyses ont été effectuées dans un MEB ZEISS SUPRATM VP55 avec un canon à émission de champ (FEG), contenant plusieurs types de détecteurs. Le détecteur d'électrons secondaires (SE) permet d'obtenir des contrastes majoritairement liés à la topographie de l'échantillon. Des tensions d'accélération de 2 kV ont été utilisées en mode SE, afin d'obtenir une meilleure résolution. Une faible tension d'accélération permet en effet de limiter l'émission d'électrons secondaires de second type, issus des interactions électrons rétrodiffusés/matière [ESN 11]. Un exemple d'image SE est montré sur la figure II.2 *a*, sur laquelle le contraste de la phase σ et des précipités apparaît légèrement différent de celui de la matrice. Cette différence de contraste est probablement liée à une différence de relief induite par le polissage. Aucune différence de contraste n'est cependant observée entre la ferrite δ , l'austénite γ et la martensite α' , après avoir préparé l'échantillon en suivant le protocole de polissage décrit précédemment.

Le mode d'imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE) est complémentaire au mode SE car les contrastes en mode BSE dépendent majoritairement de la chimie des phases. En effet, l'émission des électrons rétrodiffusés est directement reliée au numéro atomique des éléments d'alliage de l'échantillon [ESN 11] et plus celui-ci est important, plus le coefficient de rétrodiffusion est élevé et plus le nombre d'électrons rétrodiffusés détec-

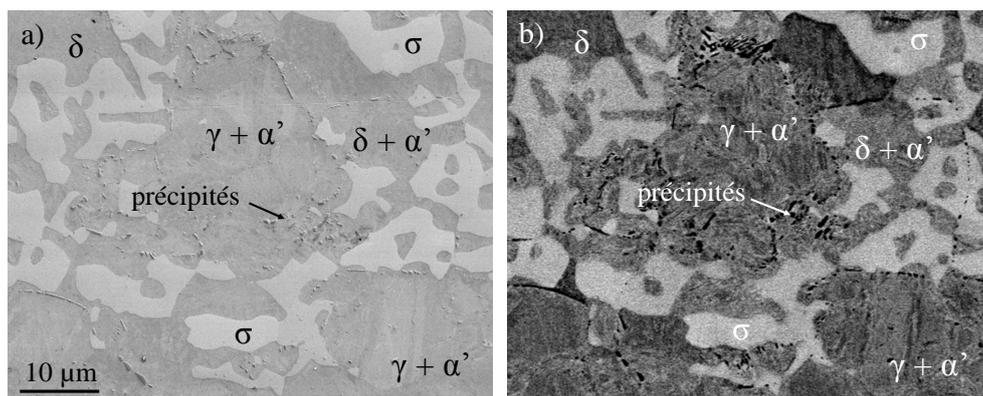


FIGURE II.2 – Images MEB du lean duplex 2101 vieilli 3 300 h à 690 °C, effectuées sur la même zone en mode SE, à une tension d'accélération de 2 kV (en a), et en mode BSE, à une tension d'accélération de 15 kV.

tés est important. Une tension d'accélération de 15 kV a généralement été utilisée en mode BSE. Aucun contraste de phase n'est observé sur les images obtenues entre la ferrite δ , l'austénite γ et la martensite α' , comme en mode SE (c.f. figure II.2 b). Le mode BSE a principalement été utilisé sur les états vieillis pour observer les précipités et la phase σ . En effet, les précipités de type carbures et nitrures contiennent des éléments légers, respectivement du carbone et de l'azote, et de ce fait apparaissent plus foncés, tandis que la phase σ , pauvre en éléments légers et enrichie en molybdène, apparaît plus claire que la matrice.

Les fractions surfaciques de précipités et de la phase σ ont été déterminées par analyse d'images pour différents états vieillis, à partir de 30 images BSE prises aléatoirement sur l'échantillon. La taille des précipités a aussi été déterminée avec ImageJ [SCH 12] à partir de ces images. Les distributions expérimentales en fréquence normalisée ont ensuite été tracées en fonction du diamètre des précipités. Le nombre de précipités compris dans une classe est divisé par le nombre de précipités total et la fréquence obtenue est normalisée par la largeur de la classe choisie, afin que les distributions soient indépendantes du nombre de classes. Celles-ci sont ajustées par une loi log-normale, dont la formule est donnée par l'équation II.1 :

$$f(D) = \frac{1}{D\sigma_{\mu}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma_{\mu}^2}\right) \quad (\text{II.1})$$

Où D est le diamètre, $\mu = \ln D_0$ où D_0 est la moyenne géométrique du

diamètre et σ_μ est l'écart-type sur μ . Les distributions de taille seront indiquées par la moyenne arithmétique du diamètre et par l'écart-type correspondant, noté $\langle D \rangle \pm \sigma$ et égale à :

$$\langle D \rangle = \exp\left(\mu + \frac{\sigma_\mu^2}{2}\right) \quad \text{d'écart-type} \quad \sigma = \sqrt{(e^{\sigma_\mu^2} - 1)e^{2\mu + \sigma_\mu^2}}$$

La mesure de la taille de précipités en MEB est légèrement sous-estimée par le fait que ceux-ci sont englobés dans la matrice et que le signal détecté en mode BSE est moyenné sur quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Cependant, plus les précipités sont gros et plus cette erreur est faible, d'autant plus que les précipités sont légèrement en relief par rapport à la matrice après l'étape de polissage finale.

Pour une analyse quantitative de la composition chimique des phases, l'analyse dispersive en énergie (EDS) est utilisée. Il faut cependant noter que les éléments dont le numéro atomique $Z < 10$, tels que l'azote et le carbone, sont plus difficilement détectables à cause des phénomènes d'absorption des photons X par le détecteur mais surtout par les atomes de l'échantillon de numéro atomique plus élevé [ESN 11]. Une tension d'accélération supérieure à 17,5 kV a été utilisée pour les analyses EDS, afin d'exciter la raie K_α du molybdène.

La diffraction des électrons rétrodiffusés, EBSD pour Electron Back Scatter Diffraction, permet de générer des cartes d'orientation cristallographique des grains d'un matériau [SCH 09, POU 04], à partir de la cristallographie des phases déclarées dans le logiciel d'acquisition. Les fractions de phases, la texture du matériau, les tailles de grains et les relations d'orientation peuvent donc être étudiées à l'aide de cette technique. L'analyse EBSD est effectuée dans le MEB, sur lequel sont installés une caméra EBSD Oxford Instruments et les logiciels d'analyse EBSD HKL Channel Five et AZtecHKL. Les paramètres d'acquisition généralement utilisés pour les cartes EBSD présentées par la suite sont un binning de 4×4 , un temps d'intégration par point de 24 ms, une distance de travail de 13 mm, un diaphragme d'ouverture de 60 μm et une tension d'accélération comprise entre 15 kV et 20 kV. Ces deux derniers paramètres permettent d'obtenir un courant de sonde de l'ordre du nanoampère, afin d'optimiser la résolution. En effet, la taille de la poire d'interaction doit être limitée tout en conservant suffisamment de signal pour la sensibilité de la caméra [HUM 01]. La largeur du pas utilisé, cor-

réglée au temps d'acquisition et à la taille de la carte EBSD, est fixée entre 25 nm et 350 nm suivant la taille de l'objet à observer. Lors du post-traitement des données, la désorientation entre deux grains d'une même phase a été fixée à 6° , c'est-à-dire que deux pixels voisins présentant une désorientation relative supérieure à 6° sont considérés comme appartenant à deux grains différents.

Les phases déclarées pour l'analyse de la microstructure en EBSD ont été choisies en fonction des phases relatées dans la littérature (c.f. partie I.5), c'est-à-dire l'austénite γ , la ferrite δ , la phase σ , et les Cr_2N . Les paramètres entrés dans le logiciel pour chaque phase sont le groupe d'espace et les paramètres de maille, soit $Fm\bar{3}m$ et $a = 0,360 \text{ nm}$ pour l'austénite γ [NIL 92], $Im\bar{3}m$ et $a = 0,287 \text{ nm}$ pour la ferrite δ [NIL 92], $P4_2/mnm$ avec $a = 0,880 \text{ nm}$ et $c = 0,454 \text{ nm}$ pour la phase σ [LEE 04] et $P\bar{3}1m$ avec $a = 0,4796 \text{ nm}$ et $c = 0,4470 \text{ nm}$ pour les Cr_2N [LEE 05]. Les M_{23}C_6 n'ont pas été déclarés, car ils ont une structure c.f.c. comme l'austénite γ , avec un paramètre de maille $a = 1,065 \text{ nm}$ [YAK 87] environ 3 fois supérieur, ce qui entraîne de nombreuses erreurs d'indexation entre ces deux phases. En effet, l'intensité diffractée par les plans $\{333\}$ des M_{23}C_6 est largement supérieure à celle des plans $\{111\}$ ou $\{222\}$ et les bandes de Kikuchi correspondantes sont donc de faible intensité comparées à celles des plans $\{333\}$. Une excellente résolution et des temps d'intégration importants sont donc nécessaires pour différencier les clichés de Kikuchi de l'austénite γ et des M_{23}C_6 , ce qui n'est pas compatible avec les paramètres d'acquisition EBSD choisis pour réaliser les cartes.

L'indexation de la martensite α' en EBSD présente aussi des difficultés. La différence de structure cristallographique entre la ferrite et la martensite α' est faible lorsque les teneurs en carbone et en azote sont faibles (c.f. partie I.4.3). La martensite α' est dans ce cas indexée comme de la ferrite en EBSD. Différentes techniques permettent éventuellement de distinguer ces deux phases à partir des données EBSD : le contraste de bandes (BC pour Band Contrast [POU 04, ESN 11]), la largeur de bandes (BS pour Band Slope) et les désorientations moyennes de Kernel (KAM pour Kernel Average Misorientation [CAL 10]). La densité de défauts cristallins et les distortions sont plus importantes dans la martensite α' que dans la ferrite. Les clichés de Kikuchi correspondants sont donc de moins bonne qualité et le contraste de bande, qui représente l'indice de qualité du cliché, est donc moins bon. De même les bandes

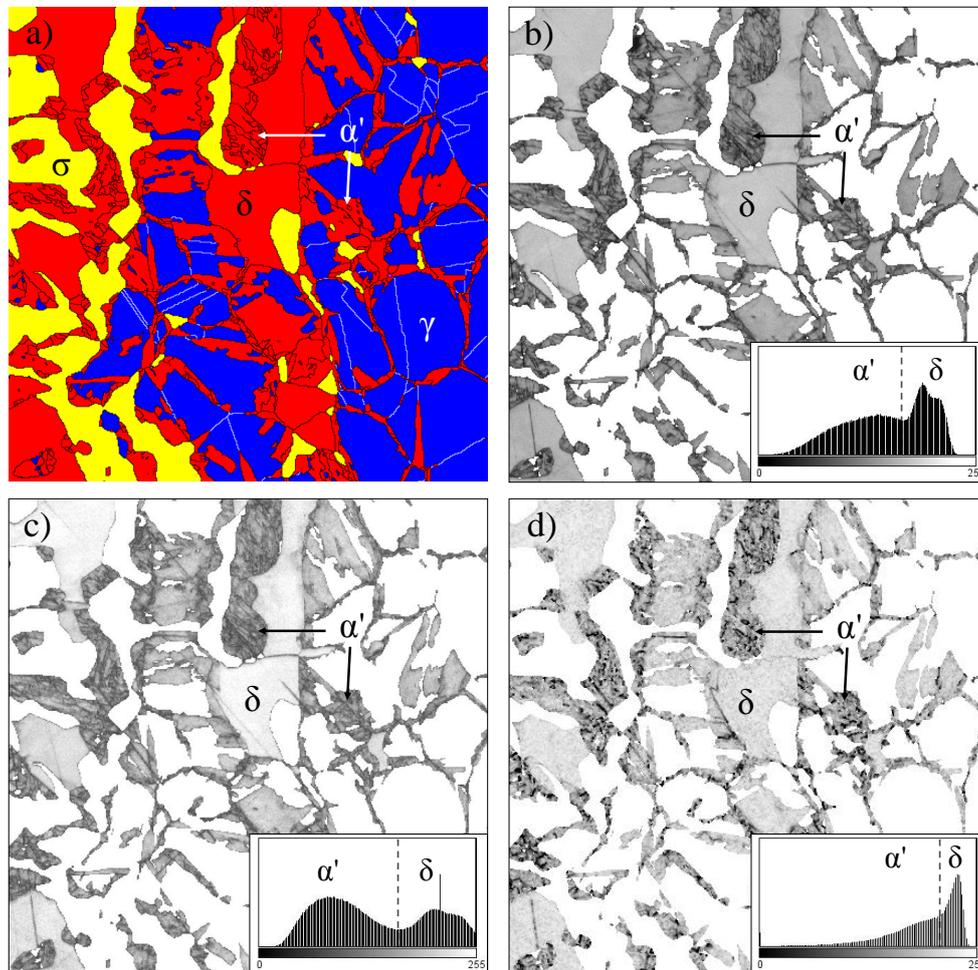


FIGURE II.3 – Acquisition EBSD sur une zone du lean duplex 2101 vieillie 350 h à 690 °C ; a) est la carte de phases (la ferrite δ et la martensite α' en rouge, l'austénite γ en bleu et la phase σ en jaune) et les cartes de b) contraste de bandes (BC), c) largeur de bandes (BS) et d) désorientations moyennes de Kernel (KAM) ont été réalisées sur la ferrite δ et la martensite α' , pour lesquelles les histogrammes de contraste correspondants sont représentés.

de Kikuchi apparaissent plus nettes sur les clichés de la ferrite que sur ceux de la martensite α' , ce qui se traduit par une différence de contraste sur les cartes BS. Enfin les désorientations locales dans la martensite α' sont plus importantes que dans un grain de ferrite et en attribuant un niveau de gris à un degré de désorientation locale, un contraste KAM peut être obtenu. La figure II.3 représente une carte EBSD traitée avec ces trois méthodes, d'une zone sur laquelle se trouvent de la martensite α' et de la ferrite. La localisation des zones de ferrite δ et de martensite α' est cohérente entre ces trois techniques, mais la meilleure différence de contraste est généralement obtenue sur les cartes BS, comme le montrent les histogrammes correspondants. Cette méthode a donc été retenue par la suite pour quantifier les fractions de ferrite δ et de martensite α' .

Lors du vieillissement, les fractions de phases du lean duplex 2101 ont ainsi pu être déterminées par EBSD. Sur l'alliage de base, vingt-quatre cartes aléatoires ont été réalisées sur différents échantillons, pour une surface totale de 3,2 mm². Pour chaque état vieilli, les fractions de phases ont été estimées à partir de deux cartes EBSD de 200 × 200 μm² au minimum. La microstructure du lean duplex 2101 étant assez hétérogène, les zones ont été ciblées de façon à être représentatives de la microstructure de l'alliage de base. Seules les cartes ayant un taux d'indexation supérieur à 90 % ont été utilisées pour les mesures de fractions de phases. Celles-ci ont été partiellement corrigées, en veillant à ce que les cartes EBSD de phases soient cohérentes avec la microstructure observée sur les cartes de contraste de bandes correspondantes.

La fraction de Cr₂N n'a pas été déterminée par EBSD, bien que ceux-ci soient indexés. Le taux d'indexation des Cr₂N est systématiquement inférieur à ceux des autres phases car le pas choisi pour l'acquisition des cartes EBSD est du même ordre de grandeur que la taille des précipités. De plus, ceux-ci sont en relief par rapport à la matrice, alors qu'une des conditions de diffraction permettant l'acquisition EBSD est un échantillon plan incliné à 70° par rapport au faisceau d'électrons [POU 04]. La fraction de Cr₂N est incluse dans la fraction de précipités mesurée en MEB en mode BSE.

II.1.1.3 Microscopie électronique en transmission.

La microscopie électronique en transmission (MET) a permis d'identifier les précipités et de compléter les analyses cristallographiques et chimiques effectuées en MEB et EBSD. Ce fut en particulier le cas pour les $M_{23}C_6$, non indexés en EBSD, et pour les phénomènes de précipitation fins, grâce à la meilleure résolution du MET. En effet, le pouvoir séparateur théorique du MET est de l'ordre de l'angström, tandis que celui du MEB en mode SE est de l'ordre du nanomètre [ESN 11]. Ceci est conféré par la haute tension d'accélération du MET et par la faible longueur d'onde associée. En pratique, la résolution est inférieure au pouvoir séparateur théorique, comme pour le MEB, à cause des aberrations du système et en particulier l'aberration de sphéricité des lentilles et le degré d'imperfection de l'émission électronique [WIL 09, ESN 11]. La résolution est aussi meilleure en MET qu'en MEB car les échantillons sont minces et traversés par le faisceau d'électrons incident et de ce fait, il n'y a pas de poire d'interaction limitant la résolution.

L'imagerie conventionnelle, c'est-à-dire la diffraction, les champs clairs et les champs sombres [EDI 76, WIL 09, ESN 11] ont majoritairement été effectués sur un JEOL 200CX à 200 kV, tandis que les analyses EDS, les images en mode HAADF et la haute résolution (HR) [EDI 76, WIL 09, ESN 11] ont été réalisées sur le MET JEOL 2010F du CLYM (Centre LYonnais de Microscopie) à 200 kV. Au 200CX, les clichés et les images ont été acquises sur des films tandis que sur le 2010F, l'acquisition des images a été réalisée sur une caméra Orius de Gatan, via le logiciel Digital Micrograph, également utilisé pour le traitement des données.

Les contrastes en imagerie conventionnelle sont des contrastes de diffraction, obtenus avec un faisceau d'électrons parallèle. Plus l'intensité transmise est importante et plus le contraste de l'image est clair. Si l'objet est en condition de diffraction, il apparaît sombre en mode champ clair, et clair en mode champ sombre. On dit qu'il est en axe de zone lorsqu'une de ses directions cristallographiques est parallèle au faisceau. Le mode champ sombre est particulièrement utile pour observer les précipités en s'affranchissant des contrastes issus de la matrice.

Les contrastes obtenus avec le mode HR sont dus aux interférences entre l'onde transmise et les ondes diffractées, et sont représentatifs des

plans atomiques diffractants. Les images en mode HR sont donc effectuées sur un objet en axe de zone, avec des grossissements suffisamment importants pour observer ces interférences. L'orientation de l'objet peut donc aussi être déterminée en mode HR, comme en diffraction.

Les analyses chimiques effectuées par EDS sont plus précises en MET qu'en MEB car l'échantillon étant mince, la probabilité que les photons X issus de la désexcitation d'un atome soit absorbés par un élément voisin plus lourd est plus faible. La quantification des éléments dont le numéro atomique $Z < 10$, tels que l'azote et le carbone, reste toutefois délicate.

Le mode HAADF (High Angle Annular Dark Field) est aussi sensible à la chimie du matériau. En effet, le détecteur HAADF collecte les électrons diffusés aux grands angles, pour lesquels l'intensité suit une loi en Z^2 , Z étant le numéro atomique. Dans ce mode les contrastes de diffraction sont faibles. Le mode HAADF est un mode utilisé en balayage (en STEM) afin d'obtenir une valeur d'intensité électronique diffusée par point.

Pour les observations au MET, deux types d'échantillon ont été préparés ; des lames minces et des répliques de carbone. Ces dernières sont préparées par dépôt de carbone sur la surface d'un échantillon, préalablement attaquée pendant 1 min dans une solution de 10 g.L⁻¹ d'acide picrique, 5 % d'acide chlorhydrique, et 95 % de méthanol. Le dépôt est réalisé sous vide secondaire dans un évaporateur Baltec. Le film de carbone est décollé de la matrice par dissolution, avec la même solution que pour l'attaque chimique. Les précipités se trouvant dans la couche de surface de l'échantillon ne sont pas dissous lors des deux attaques chimiques successives, et restent ainsi collés sur le film de carbone. Celui-ci est déposé sur une grille de cuivre afin d'être manipulé pour les observations microscopiques. Le mode HAADF a particulièrement été utilisé pour l'observation des répliques de carbone, car seuls les précipités sont visualisés, la matrice de carbone étant quasiment transparente en HAADF, du fait du faible numéro atomique du carbone.

Les lames minces ont été préparées par polissage mécanique et poinçonnage afin d'obtenir des pastilles de 3 mm de diamètre et d'environ 50 μm d'épaisseur. Celles-ci sont amincies par attaque électrolytique dans un appareil Struers de type Tenupol, avec une solution de 10 % d'acide perchlorique dilué dans 90 % de méthanol, entre $-15\text{ }^\circ\text{C}$ et $-25\text{ }^\circ\text{C}$, à une tension de 40 V, jusqu'à l'obtention d'un trou. L'étape finale de

préparation est réalisée avec un amincisseur ionique GATAN de type PIPS (Precision Ion Polishing System), afin d'obtenir des zones minces pour l'observation en MET. Pour certaines lames, l'obtention du trou et l'amincissement final ont été réalisés par PIPS.

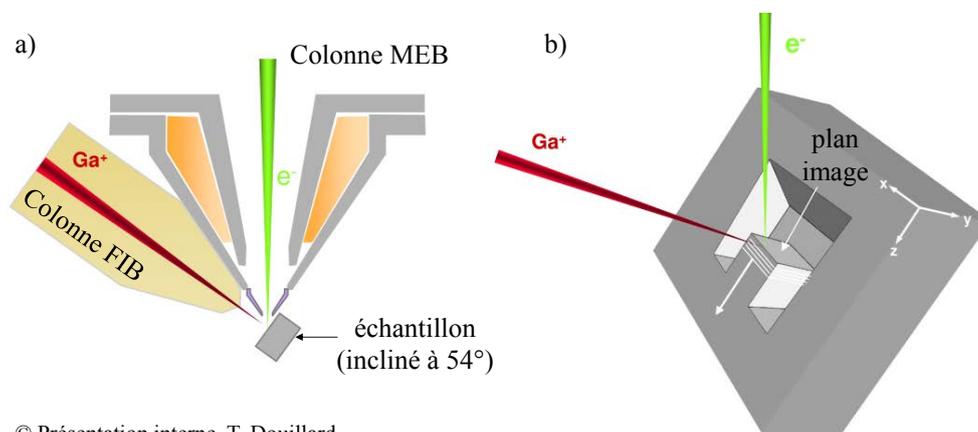
Un des inconvénients du MET est la difficulté à repérer les zones présentant un intérêt à être analysées. En effet, le grandissement minimum de cet appareil est important, en particulier sur le 2010F, et pour connaître la nature des deux grains d'une interface, ceux-ci doivent être orientés en axe de zone. Cette étape peut être relativement fastidieuse, en particulier pour un échantillon magnétique, composé de plusieurs phases, dont les grains sont de petites tailles. Dans le cas où une orientation particulière est recherchée, la course angulaire de l'inclinaison du porte-objet, de $\pm 60^\circ$ pour le 200CX et $\pm 30^\circ$ pour le 2010F peut aussi s'avérer problématique. Un protocole combinant l'EBSD et le MET, présenté dans l'annexe B a été utilisé pour optimiser la caractérisation des lames minces. Ces analyses ont aussi révélé une possible destabilisation de l'austénite γ lors de la préparation des lames minces au PIPS, sur les échantillons de lean duplex 2101 vieilliss.

II.1.1.4 Nano-tomographie FIB

Les techniques de microscopies conventionnelles précédemment décrites donnent une information de l'extrême surface, ou une information moyenne d'une certaine épaisseur sous la surface et au mieux, une projection d'un volume de faible épaisseur dans le cas du MET. La sonde ionique focalisée, plus connue sous l'acronyme FIB (Focused Ion Beam), est une technique qui permet d'envoyer un faisceau d'ions de haute énergie sur la surface d'un échantillon, dont les principales fonctionnalités sont l'imagerie, l'implantation d'éléments, la déposition d'éléments et l'abrasion ionique [GIA 05, YAO 07]. Cette dernière fonctionnalité, couplée à celle d'une colonne MEB, est utilisée dans le cadre de cette thèse afin d'acquérir des volumes de matière, issus d'une succession d'images MEB et d'abrasion de couches de matière [HOL 06, YAO 07]. Ces informations en 3D nous ont permis de valider et préciser nos observations en 2D, en particulier pour l'étude de la morphologie des précipités et la mesure de leurs fractions volumiques.

L'acquisition des données de nano-tomographie FIB (FIB-nt) et la

reconstruction des volumes ont été réalisées par Thierry Douillard, ingénieur de recherche au laboratoire MATEIS. L'instrument utilisé est un Zeiss NVision 40, appareil du CLYM à double colonne FIB-MEB. Les ions proviennent d'une source à métal liquide (LMIS, Liquid Metal Ion Source) de Gallium et le canon du MEB est à émission de champ (pointe FEG). L'échantillon ne requiert pas de préparation spécifique, excepté une surface plane. Cependant, pour choisir la zone à analyser lors de l'imagerie en MEB, un minimum de contraste SE ou BSE est requis. Le même protocole de préparation d'échantillon que pour l'EBSD a donc été suivi. Dans la chambre du FIB, l'échantillon est incliné à 54° afin de pouvoir abraser les tranches de matière et acquérir les images MEB sans mouvement de l'échantillon (c.f. figure II.4 a)



© Présentation interne, T. Douillard

FIGURE II.4 – Représentations schématiques de la configuration du FIB pour l'acquisition de volumes FIB : a) positionnement de l'échantillon et de la double colonne FIB-MEB. b) Surface préparée par excavation au FIB et acquisition du volume en alternant les images MEB et l'abrasion ionique de couches de matière.

Un dépôt de carbone de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ est déposé sur la zone à analyser, avec un système d'injection de gaz et le FIB [YAO 07]. Du gaz phénanthrène ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) est utilisé, avec une tension de 30 keV et un courant de sonde de 30 pA. Ce dépôt permet d'obtenir une surface homogène et protectrice pour améliorer la qualité de l'abrasion ionique, en particulier pour diminuer les effets de drapé. Le FIB est ensuite utilisé pour excaver le voisinage de la zone à analyser, afin de pouvoir imager la surface du volume (voir le plan image sur la Figure II.4 b). Les paramètres de l'abrasion ionique pour l'excavation sont 30 kV et 13 nA de courant

de sonde.

Après ces étapes de préparation de surface, l'acquisition du volume FIB se fait par l'alternance de l'acquisition d'une image SE et de l'abrasion ionique d'une tranche de matière [HOL 06]. L'épaisseur des tranches abrasées et la résolution, la taille et le nombre d'images MEB donnent directement la résolution et la taille du volume FIB. Le temps d'acquisition d'un volume FIB est relativement long, d'autant plus que la taille et la résolution requises sont importantes, à cause de l'augmentation du temps d'abrasion et d'acquisition des images MEB.

Afin d'obtenir un voxel de $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$, choisi en fonction de la taille des objets à analyser, la résolution des images MEB a été fixée à 1024×768 pixels pour obtenir une taille de $10,24 \mu\text{m} \times 7,68 \mu\text{m}$, tandis que la consigne d'abrasion ionique entrée en z est fixée à 10 nm d'épaisseur. Le nombre d'images MEB acquises donne ainsi la profondeur du volume. Les paramètres de la colonne FIB pour abraiser les tranches de matière de 10 nm sont 30 kV et 300 pA et ceux de la colonne MEB sont une tension d'accélération de 5 kV, un diaphragme de $60 \mu\text{m}$ et une distance de travail de 5 mm, permettant une coïncidence des faisceaux ioniques et électroniques focalisés. Les images MEB utilisées pour reconstruire les volumes ont majoritairement été acquises avec un détecteur SE In-Lens et un temps d'acquisition par image de 26 s. Le temps d'abrasion étant d'environ 30 s par tranche, l'acquisition d'un volume de $5 \mu\text{m}$, soit 500 images MEB, nécessite environ 10 h avec le temps d'excavation, et un contrôle régulier du microscopiste. Le traitement des données et la reconstruction des volumes FIB à partir des piles d'images ont été effectués avec le logiciel Fiji, extension d'ImageJ [SCH 12].

Sur les images MEB In-Lens, une différence de contraste entre la ferrite δ et l'austénite γ est observée mais celle-ci n'est pas assez importante pour séparer numériquement ces deux phases. Les précipités apparaissent cependant avec un contraste plus foncé que la matrice et ils peuvent ainsi être extraits du volume par seuillage des images MEB. Un récapitulatif de la reconstruction des volumes FIB est proposé sur la figure II.5. La morphologie des précipités a ainsi pu être étudiée, ainsi que leur taille déterminée à partir des plugins ImageJ « labelling, param3D et erode network », développés par L. Salvo et P. Lhuissier au laboratoire SIMaP-GPM2 de l'Université de Grenoble et par A. King, J. Adrien et E. Maire au laboratoire MATEIS de l'Université de Lyon pour l'analyse de vo-

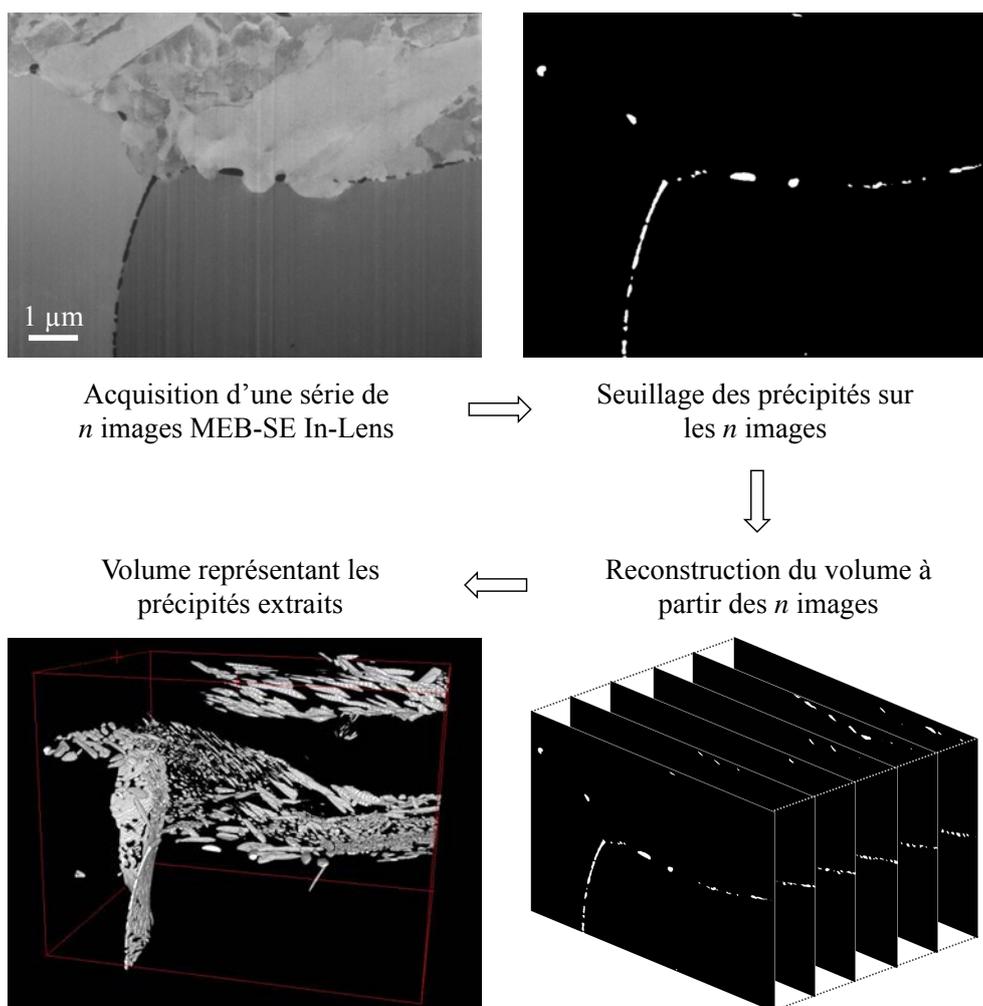


FIGURE II.5 – Reconstruction d'un volume FIB.

lumes de tomographie X. Les distributions expérimentales ainsi obtenues ont été tracées et ajustées comme décrit dans la partie II.1.1.2.

Des problèmes de stabilité du FIB entraînant des dérives lors des acquisitions ont été rencontrés, ainsi que des problèmes de précision par rapport à la consigne d'abrasion ionique d'une tranche de matière, initialement fixée à 10 nm d'épaisseur. Ces problèmes, probablement liés, ont été palliés lors du traitement des données. Les dérives latérales ont été corrigées grâce à des fonctions du logiciel Fiji et l'épaisseur moyenne des tranches de matière réellement abrasées a été déterminée en comparant la surface du volume FIB reconstruit à une image de référence, préalablement acquise à la surface de l'échantillon au niveau de la zone analysée.

Deux volumes FIB ont été effectués sur différents états vieillis du lean duplex 2101, respectivement appelés volume 15 min et 10 h. A partir de l'image MEB de référence, les voxels réels ont pu être déterminés ; $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$ pour le volume 10 h, en cohérence avec la consigne d'épaisseur d'abrasion ionique de 10 nm, et $10 \times 10 \times 17 \text{ nm}^3$ pour le volume 15 min. La taille des volumes obtenue après le traitement des images est de $9,6 \times 7,35 \times 7,8 \text{ }\mu\text{m}^3$ pour le 10 h et de $10,24 \times 6,98 \times 12,53 \text{ }\mu\text{m}^3$ pour le 15 min.

II.1.1.5 Sonde Atomique Tomographique.

La sonde atomique tomographique (SAT) est une technique destructive qui permet de réaliser une cartographie chimique en trois dimensions d'un volume de faibles dimensions, de l'ordre de $1000 \times 75 \times 75 \text{ nm}^3$ avec une résolution sub-nanométrique [MIL 96a, KEL 07, GAU 12]. La résolution spatiale de cette technique permet de détecter de très faibles fluctuations de composition dans le volume analysé. Elle a donc été utilisée pour étudier les phénomènes de précipitation les plus fins et en particulier la décomposition de la ferrite de l'acier duplex 2101 pour des températures de vieillissement intermédiaires. L'inconvénient majeur de cette technique est cependant le faible volume d'analyse, qui soulève des questions de représentativité des résultats, en particulier pour un matériau dont la microstructure est hétérogène.

Les analyses de SAT et le traitement des données ont été effectués par Frédéric Danoix, Chargé de recherche CNRS à l'institut des matériaux

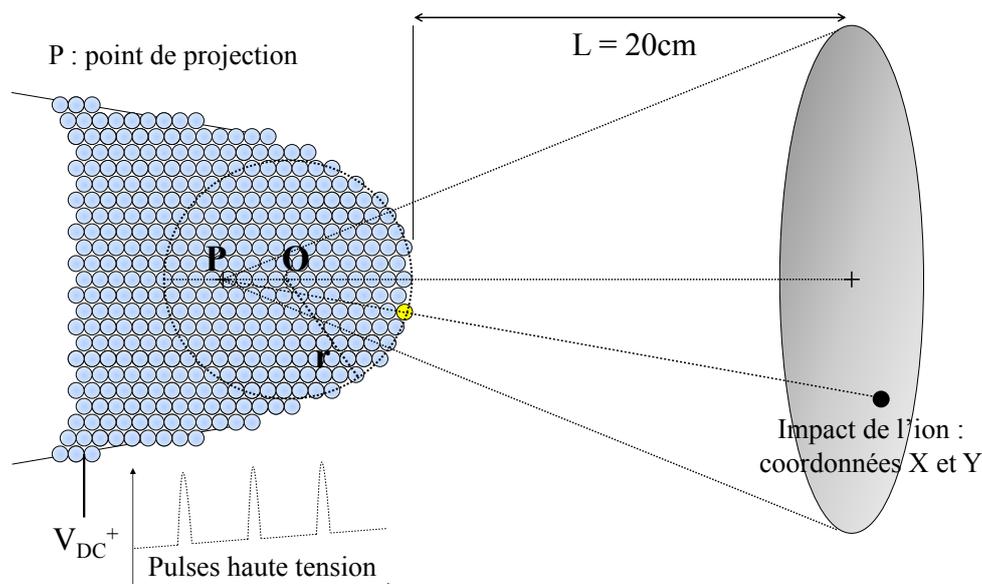


FIGURE II.6 – Principe de la sonde atomique tomographique. Les atomes en bout de pointe sont ionisés et s'évaporent un par un. La mesure du temps de vol et la position de l'ion sur le détecteur permettent de connaître la chimie et la position initiale de l'ion. Une cartographie chimique 3D de faible volume peut ainsi être réalisée.

de l'Université de Rouen, sur une ECOWATAP (Energie Compensative Wide Angle Tomographic Atom Probe). Les données de SAT ont été traitées sur le logiciel GPM 3d Software, en particulier pour effectuer la reconstruction des volumes et l'analyse statistique des concentrations chimiques locales. Une présentation succincte de certains paramètres extraits de cette analyse et utilisés pour décrire la phase α'_{Cr} (c.f. partie I.4.1) est donnée dans l'annexe C.1.

Les échantillons de SAT, préalablement découpés sous forme d'alumettes de $0,5 \times 0,5 \times 15 \text{ mm}^3$ ont été préparés par abrasion électrolytique, jusqu'à obtention d'une pointe de faible rayon de courbure ($< 50 \text{ nm}$). L'échantillon subit deux attaques électrochimiques successives, dont les électrolytes sont des solutions de 75 % d'acide acétique et 25 % d'acide perchlorique, puis de 2 % d'acide perchlorique dilué dans du 2-butoxyethanol, pour lesquelles des tensions de 15 V et 16 V sont respectivement appliquées.

Le principe de la sonde atomique est que les atomes situés aux bords des terrasses atomiques de la pointe sont ionisés et accélérés vers un détecteur spatial et temporel (c.f. figure II.6). Les atomes sont ionisés

un par un, en appliquant un potentiel électrique sous forme de pulses à l'échantillon. La mesure du temps de vol de chaque ion est ainsi obtenue, et permet de déterminer le rapport masse sur charge et donc la nature chimique des atomes du volume, selon le principe de la spectrométrie de masse. La position du point d'impact des ions sur le détecteur permet de calculer géométriquement la position initiale des atomes dans le volume [GAU 12].

Si la nature du détecteur utilisé ne permet pas de détecter tous les atomes évaporés, avec un taux de détection de 60 %, tous les atomes peuvent être analysés de manière identique, quelle que soit leur masse. Ainsi la mesure de composition en atomes légers tels que l'azote, l'hydrogène ou le carbone est possible avec cette technique. Cependant, lors du post-traitement des données du spectre de masse, il est parfois difficile d'identifier clairement la nature d'un ion dans le cas où le rapport masse sur charge correspond à plusieurs ions ou à leurs isotopes. C'est par exemple le cas de l'ion N^+ , dont le nombre de masse est 14, et des ions Si^{2+} dont le nombre de masse est 28. Ces deux ions ont un rapport masse sur charge de 14 AMU (atomic mass unit), et une probabilité d'ionisation plus ou moins similaire. Il est donc difficile de quantifier précisément ces deux éléments.

II.1.2 Techniques d'investigation indirectes : le pouvoir thermoélectrique (PTE) et la dureté.

II.1.2.1 Principe du PTE.

Le pouvoir thermoélectrique peut être directement corrélé aux évolutions microstructurales du matériau [PER 09b]. Dans cette étude des mesures de PTE ont été utilisées pour suivre indirectement les cinétiques de précipitations et de transformations de phases au court du vieillissement de l'acier lean duplex. Cette propriété physique est en effet très sensible aux défauts du réseau cristallin (atomes en solution solide, lacunes, dislocations, etc.) [BLA 76]. Dans un alliage métallique monophasé, cette propriété est expliquée par la règle de Matthiessen (équation II.2) et par la relation de Gorter-Nordheim (équation II.3) [NOR 35], qui relie la résistivité et le PTE :

$$\rho_A = \rho_0 + \sum_i \rho_i \quad (\text{II.2})$$

$$\rho_A S_A = \rho_0 S_0 + \sum_i \rho_i S_i \quad (\text{II.3})$$

Où S_A et ρ_A sont respectivement le PTE et la résistivité de l'alliage monphasé, S_0 et ρ_0 le PTE et la résistivité du métal de base pur et parfait tandis que S_i est le PTE spécifique d'un défaut cristallin i et ρ_i la contribution de ce défaut à la résistivité de l'alliage. Cette dernière est directement proportionnelle à la résistivité spécifique α_i et à la concentration en solution solide $[i]$ du défaut i , soit $\rho_i = \alpha_i [i]$. Par substitution de l'équation II.2 dans l'équation II.3, cette dernière peut alors s'écrire sous la forme :

$$\rho_A \Delta S_A = \sum_i \alpha_i [i] \Delta S_i$$

Où $\Delta S_A = S_A - S_0$ et $\Delta S_i = S_i - S_0$ sont respectivement les PTE relatifs de l'alliage monphasé et du défaut cristallin i par rapport au métal de base pur et parfait. L'équation précédente s'écrit aussi :

$$\Delta S_A = \sum_i K_i [i] \quad \text{où} \quad K_i = \frac{\alpha_i \Delta S_i}{\rho_A} \quad (\text{II.4})$$

En séparant les défauts cristallins en deux catégories, les atomes en solution solide i_{ss} et les autres défauts cristallins i_d (dislocations, joints de grains, etc.) l'équation II.4 peut s'écrire :

$$\Delta S_A = \sum_i K_{i_{ss}} [i]_{ss} + \sum_i K_{i_d} [i]_d \quad (\text{II.5})$$

Dans le cas d'alliages monphasés dont les concentrations en défauts cristallins sont faibles, ou dans le cas où les fluctuations de concentrations lors de traitements thermo-mécaniques sont faibles, la résistivité de l'alliage ρ_A peut être considérée comme constante. De ce fait le coefficient d'influence K_i du défaut cristallin i (c.f. équation II.4), est une constante. Pour de faibles variations de concentration, la variation de PTE ΔS_A varie donc linéairement en fonction de la concentration du défaut cristallin i .

Cette relation a été vérifiée expérimentalement pour des métaux faiblement alliés de diverses bases [BOR 85, BEN 88, BRA 97, MAS 00, LAV 04, HOU 04]. Les valeurs des coefficients d'influence des éléments d'alliage en solution solide $K_{i_{ss}}$ déterminées pour des alliages de fer sont répertoriées dans le tableau II.1. Excepté le chrome et le molybdène, la majorité des éléments d'alliage en solution solide ont un effet négatif sur

II. Contexte expérimental

TABLE II.1 – Valeurs des coefficients d’influences K_i , déterminées pour différents éléments i dans des alliages faiblement alliés à base de fer (en $\mu V \cdot ^\circ C^{-1} \cdot \%_m^{-1}$).

K_N [BOR 85, BRA 97]	K_C [BEN 88]	K_{Cr} [MAS 03]	K_{Mo} [HOU 04]	K_{Mn} [MAS 03]	K_{Al} [BRA 97]
-25 ; -20	-45	+3	+1,4	-3	-28

le PTE du fer, en particulier les atomes interstitiels. Dans un alliage à base de fer contenant du carbone et de l’azote, la précipitation de ces éléments entraîne donc d’importantes augmentations du PTE, car leur concentration en solution solide diminue [BOR 85, BEN 88]. La ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations a un effet similaire sur le PTE du fer [LAV 04]. L’effet intrinsèque des précipités sur le PTE est faible [BOR 85, KLE 06] lorsque ceux-ci sont incohérents [MAS 00].

Borrelly *et al* [BOR 85] ont aussi montré que l’augmentation de la concentration de dislocations dans du fer a un effet négatif sur son PTE, de coefficient $K_{dis} = -0,3 \cdot 10^{-11} \mu V \cdot cm^2 \cdot ^\circ C^{-1}$. Cette corrélation entre le PTE et la densité de dislocations dans le fer est confirmée par Lavaire *et al* [LAV 01] après étude du travail à froid d’un acier bas carbone.

Toutefois, il existe peu d’études sur les valeurs des coefficients d’influence dans l’austénite γ , exceptée celle de Lassaingne *et al* [LAS 05] qui ont déterminé un coefficient K_N de $-2 \mu V \cdot ^\circ C^{-1} \cdot \%_m^{-1}$ dans un acier austénitique (UNS S34565).

Dans le cas d’alliages multiphasés, Kléber *et al* [KLE 05, KLE 06] ont montré que le PTE de l’alliage est proportionnel aux fractions volumiques f_v de phase et qu’il peut ainsi être décrit par une simple loi des mélanges, décrit par l’équation II.6 pour un alliage binaire composé de phase φ_1 et φ_2 :

$$S_A = f_{v_{\varphi_1}} S_{\varphi_1} + (1 - f_{v_{\varphi_1}}) S_{\varphi_2} \quad (II.6)$$

La loi des mélanges ne s’applique cependant au PTE que si les propriétés électriques des deux phases sont du même ordre de grandeur et si la microstructure n’est pas fortement anisotrope [KLE 06].

En présence d’un alliage complexe et fortement allié, tel qu’un acier inoxydable duplex, peu d’informations sont disponibles sur les hypothèses émises précédemment. La résistivité de l’alliage ne peut plus être considé-

rée comme constante, compte tenu des concentrations en éléments d'alliage élevées ou des variations de concentration importantes qui peuvent se produire lors de traitements thermiques. De plus, les conductivités électriques des différentes phases ne sont pas non plus connues. Le suivi du PTE d'un alliage complexe en fonction du temps de vieillissement ne peut donc pas être quantifié par les équations II.5 et II.6, mais peut néanmoins être suivi qualitativement, à l'aide des signes et des ordres de grandeurs des coefficients K_i . En effet, chaque changement du PTE de l'alliage est synonyme d'évolution de la microstructure et les changements d'inflexion sont utilisés comme repères pour déterminer les temps caractéristiques d'apparition des différents mécanismes. L'interprétation doit cependant être effectuée précautionneusement car plusieurs mécanismes peuvent agir simultanément sur le PTE, voire interagir entre eux.

II.1.2.2 Méthodologie : mesures de PTE et de dureté.

La mesure de PTE consiste à déterminer la différence de potentiel générée par un échantillon du matériau étudié lorsque celui-ci est soumis à un gradient de température, due aux effets thermoélectriques de Seebeck, de Peltier et de Thomson [BLA 76]. Cette mesure s'effectue, dans les faits, par rapport à un métal de référence. Dans un circuit ouvert $B/A/B$ où A est l'échantillon du matériau étudié et B le métal de référence (c.f. figure II.7), $S_{A/B}$ est le PTE relatif du matériau A par rapport au métal B , soit la différence des PTE absolus du matériau A et du métal B . Ce terme est aussi appelé coefficient Seebeck, et est donc exprimé comme :

$$S_{A/B} = S_A - S_B = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{II.7})$$

Dans le cadre de cette étude, le PTE de l'alliage étudié en fonction du temps est comparé au PTE de cet alliage à l'état initial. Si ΔS est la différence, alors :

$$\Delta S = S_{A/B_t} - S_{A/B_{t=0}} = S_{A_t} - S_{A_{t=0}}$$

Dans le cadre de cette thèse, un appareil développé au laboratoire MATEIS [BOR 85], a été utilisé pour mesurer le PTE $S_{A/B}$ où A est un échantillon de lean duplex 2101 et B est le métal de référence, en cuivre (c.f. figure II.7). Les deux blocs de cuivre sont respectivement à

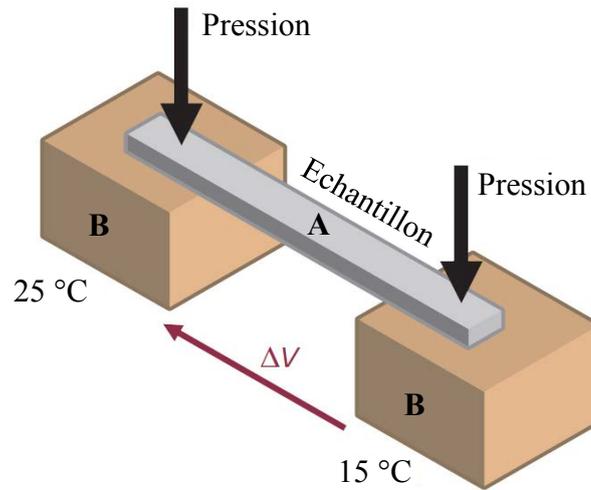


FIGURE II.7 – Principe de la mesure de PTE d'un échantillon de métal *A* par rapport à un métal de référence *B* [PER 09a]. La différence de potentiel générée par un échantillon soumis à un gradient de température de 10 °C est mesurée, et le PTE du circuit ouvert *B/A/B*, aussi appelé coefficient Seebeck, est donné par l'équation II.7. Cette mesure est réalisée à une température de 20 °C.

15 °C et 25 °C, imposant une différence de température ΔT de 10 °C. La différence de potentiel ainsi créée est mesurée avec une précision d'environ $2 \text{ nV} \cdot \text{°C}^{-1}$. Le PTE est toujours mesuré à température ambiante, soit à 20 °C.

Lors du suivi des vieillissements isothermes par mesures de PTE et de dureté, l'échantillon subit donc un traitement thermique interrompu afin d'effectuer les mesures à température ambiante. Ce type de traitement thermique est schématisé sur la figure II.8. Le temps de vieillissement pris en compte est donc le temps cumulé auquel le matériau est soumis à la température T , car à température ambiante, le PTE du matériau n'évolue pas.

La géométrie des échantillons de PTE est environ de $60 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$. Pour chaque étape de vieillissement, six mesures de PTE ont été effectuées, et seules les valeurs moyennes sont présentées dans cette étude, pour lesquelles un écart type de $0,018 \text{ } \mu\text{V} \cdot \text{°C}^{-1}$ a été mesuré au maximum.

Pour certaines températures de vieillissement, des mesures de dureté ont été réalisées afin de corrélérer les changements de propriétés mécaniques et thermoélectriques aux cinétiques de précipitations et de trans-

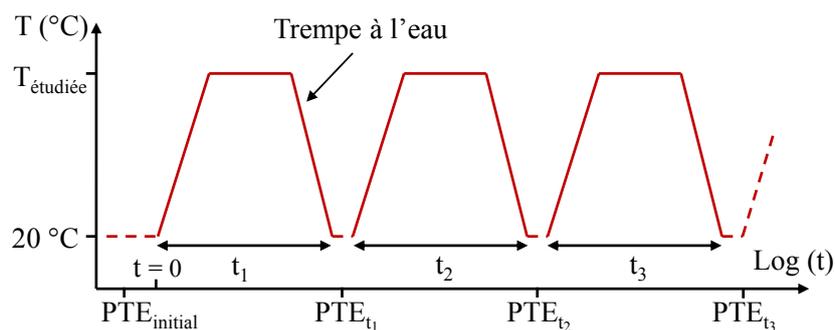


FIGURE II.8 – Schématisation des traitements thermiques interrompus, effectués pour suivre les cinétiques de vieillissement par mesures de PTE et de dureté. Le temps cumulé t est égal à la somme des temps à une température T , soit $t = \sum_i t_i$.

formations de phases. Les mesures de dureté ont été effectuées sur des échantillons enrobés à chaud et polis de la même manière que pour la microscopie, jusqu'à $1 \mu\text{m}$. Le microduromètre utilisé est un MicroMet 5104 de Buehler. Six mesures de dureté ont été effectuées aléatoirement sur l'échantillon, avec une masse équivalente de $0,2 \text{ kg}$ et un temps de charge de 20 s , afin d'obtenir un indente de taille suffisante pour faire une mesure de dureté globale des deux phases.

II.1.3 Traitements thermiques

L'influence du vieillissement sur la microstructure a été étudiée à différentes températures, via des traitements thermiques isothermes de durées variables, de quelques minutes à $3\,600 \text{ h}$. Un bain d'huile est utilisé pour le vieillissement à 70 °C et des bains de sel pour les températures de vieillissement comprises entre 150 °C et 510 °C . Pour les températures comprises entre 560 °C et 850 °C , le vieillissement est effectué dans des fours traditionnels aux conditions atmosphériques. La température des bains de sel est nettement plus homogène que celle des fours, avec des incertitudes respectivement estimées à $\pm 2 \text{ °C}$ et $\pm 10 \text{ °C}$ environ. Sauf mention contraire, le refroidissement des échantillons est effectué par trempe à l'eau.

Les mesures de PTE effectuées lors des traitements thermiques interrompus ont cependant montré une certaine sensibilité à la trempe des hautes températures, pour lesquelles des écarts de quelques dizaines

de $nV.^{\circ}C^{-1}$ ont été observés entre deux échantillons de même état de vieillissement. Du fait de l'inhomogénéité de la température dans les fours et de cette sensibilité à la vitesse de trempe, un protocole a été rigoureusement appliqué pour que les mesures soient reproductibles. La position de l'échantillon dans le four et la vitesse à laquelle la trempe est effectuée doivent être identiques d'une mesure à l'autre.

II.2 Alliage de base

Le métal étudié est un acier inoxydable commercialisé par Outokumpu sous la dénomination LDX 2101[®] (E.N 1.4162 ; UNS S32101). L'alliage de base est issu d'une plaque commerciale de $300 \times 240 \times 3 \text{ mm}^3$ dont la composition, présentée dans le tableau II.2, a été déterminée par analyse chimique. Cette dernière a été réalisée par le laboratoire d'essai d'APERAM, sur un échantillon de $30 \times 50 \times 3 \text{ mm}^3$. Les teneurs en éléments substitutionnels ont été quantifiées par fluorescence des rayons X, excepté pour l'aluminium dont la teneur a été mesurée par spectrométrie d'émission plasma. Les incertitudes relatives sur ces mesures sont de 2 %. Les teneurs en azote et en carbone ont respectivement été déterminées par combustion – conductimétrie et par combustion – absorption, avec des incertitudes relatives de 4 % pour l'azote et 10 % pour le carbone.

TABLE II.2 – Composition chimique de l'acier duplex 2101 étudié, en pourcentage massique ($\%_m$) et atomique ($\%_{at}$).

	C	N	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Cu	Al	V	Ti	Fe
$\%_m$	0,023	0,22	21,54	1,63	4,98	0,69	0,29	0,31	0,035	0,085	0,002	69,0
$\%_{at}$	0,10	0,85	22,45	1,50	4,91	1,49	0,16	0,26	0,07	0,090	0,002	68,0

L'acier étudié étant une nuance commerciale, l'histoire thermique du matériau n'est pas connue précisément. Les étapes d'élaboration et de travail à chaud des aciers duplex ont cependant été décrites de façon générale dans la partie I.3.2.1. Westin *et al* [WES 10] ont montré que malgré le traitement d'homogénéisation à $1050 \text{ }^{\circ}C$, les concentrations en éléments d'alliages ne sont pas parfaitement homogènes dans les plaques de nuance LDX 2101[®] commercialisées, mais présentent de la microségrégation dans les grains.

II.2.1 Microstructure.

La microstructure de la plaque d'acier duplex 2101 a été étudiée dans les trois directions, par MEB, EBSD (c.f. figure II.9) et par microscope optique. La structure de bandes observée est caractéristique du laminage à chaud, avec des îlots et des gros grains de ferrite δ allongés, particulièrement visibles dans la direction transversale (DT) et dans la direction de laminage (DL). Les grains d'austénite γ sont de plus petite taille et ont une morphologie relativement équiaxe quelle que soit la direction d'observation. La morphologie des grains de ferrite et d'austénite est donc assez différente et permet généralement l'identification de la phase, d'autant plus que la densité de macles est relativement élevée dans les grains d'austénite γ , au contraire des grains de ferrite qui ne sont pas maclés.

La taille de grains de l'alliage de base a été étudiée par EBSD, pour la ferrite δ et l'austénite γ . Pour cette dernière, la taille de grains a été étudiée en incluant les macles et en les excluant. Dans ce dernier cas, toutes les désorientations de 60° , caractéristiques du maclage, ont été exclues. Les distributions expérimentales de diamètre de grains correspondantes ont ainsi été tracées, en fonction de la fréquence normalisée, comme expliqué dans la partie II.1.1.2. Les distributions ont ensuite été ajustées par une loi log-normale (c.f. équation II.1).

La figure II.10 montre les distributions obtenues à partir de l'ensemble des cartes EBSD, indépendamment de la face effectuée. En effet, un grand nombre de gros grains est nécessaire pour obtenir une distribution expérimentale représentative et compte tenu des incertitudes résultantes, les tailles de grains mesurées sont identiques, quelle que soit la face observée. Les distributions tracées sont donc issues de l'ensemble des données obtenues sur les 3 faces de la plaque d'acier duplex 2101, soit 6 cartes EBSD, 2 pour chaque face, pour une surface totale de $0,75 \text{ mm}^2$ équivalent à 34 000 grains environ (54 000 en prenant en compte les macles).

Une loi log-normale semble relativement bien appropriée pour décrire la distribution de taille des grains d'austénite γ , excepté pour les plus petits grains. Le diamètre moyen obtenu à partir de la loi log-normale, est de $6,3 \pm 4,0 \mu\text{m}$ macles exclus, tandis qu'en prenant en compte les macles, les grains d'austénite γ sont plus petits avec un diamètre moyen plus ou moins divisé par 1,5. La distribution de taille de grains de ferrite δ est relativement mal ajustée par une simple loi log-normale. En effet, la

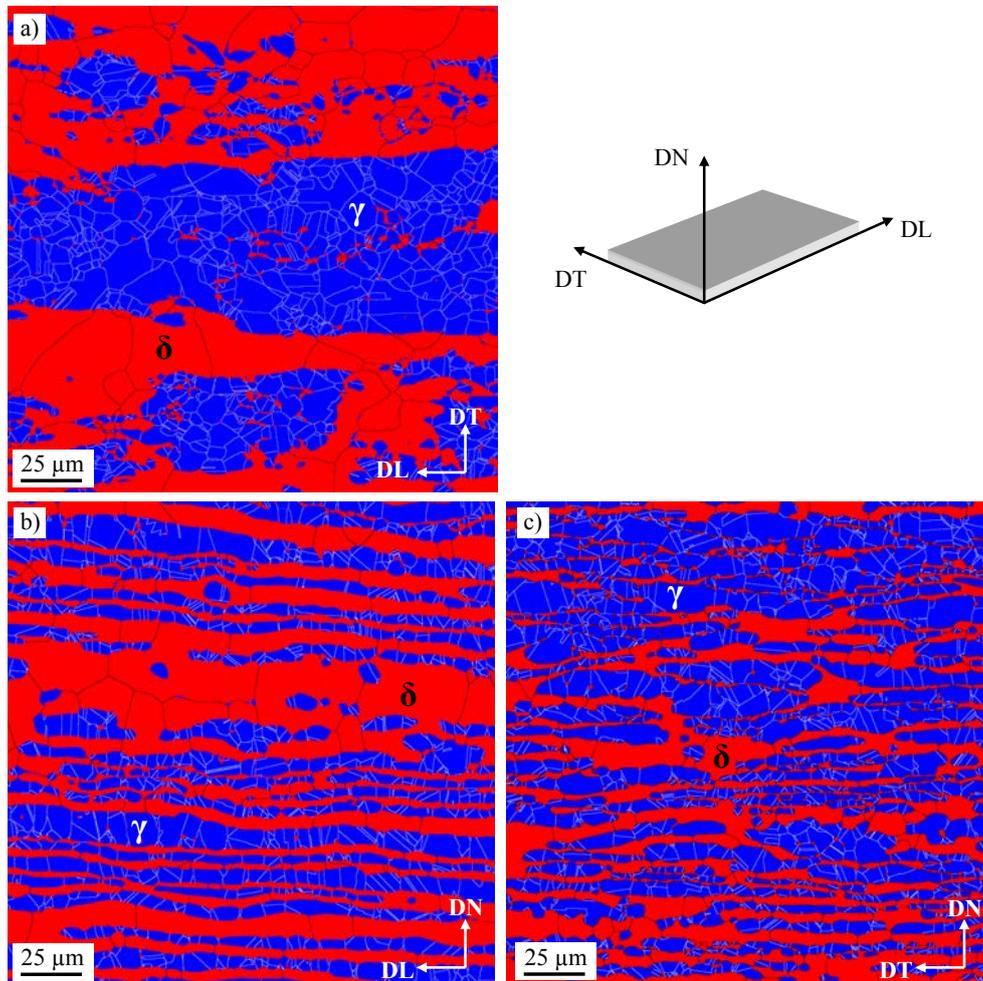


FIGURE II.9 – Cartes EBSD de phase représentant la microstructure de l’alliage de base, soit une plaque laminée d’acier lean duplex 2101 de 3 mm d’épaisseur, dans les trois directions d’observation. En a) la direction normale (DN), en b) la direction transversale (DT) et en c) la direction de laminage(DL)). L’austénite γ est représentée en bleu et la ferrite δ en rouge.

distribution est très large, avec de gros grains de ferrite, observés de façon évidente sur les cartes EBSD (c.f. figure II.9), et un grand nombre de petits grains. La distribution en fréquence peut toutefois être ajustée par la somme de deux lois log-normales, traduisant un possible caractère bimodal de la taille de grains de ferrite δ . Le premier mode représente les petits grains de ferrite, de diamètre moyen de $2,7 \pm 2,4 \mu\text{m}$, et le second mode représente le diamètre moyen des gros grains de ferrite, de $13,4 \pm 7,9 \mu\text{m}$.

Des phénomènes de recristallisation lors du traitement d'homogénéisation permettent probablement d'expliquer ces observations. L'austénite γ est connue pour facilement recristalliser dans cette gamme de température, avec un nombre important de germes. L'homogénéité de la taille et de la morphologie des grains est donc le résultat de cette recristallisation. Au contraire la ferrite δ est connue pour recristalliser plus difficilement avec moins de germes. Dans les îlots de phase ferritique la croissance des germes est ainsi importante lors de la recristallisation, formant ainsi de grands grains, tandis que les petits grains sont probablement issus de gros grains morcellés lors de la croissance de l'austénite γ dans la ferrite δ , qui ont recristallisé dans différentes orientations. De ce fait aucune relation d'orientation particulière n'a été observée entre l'austénite γ et la ferrite δ sur l'alliage de base.

Les fractions surfaciques de phases du lean duplex 2101 mesurées par EBSD sont de $52 \pm 3 \%$ de ferrite δ et de $48 \pm 3 \%$ d'austénite γ , traduisant comme attendu un ratio de phase proche de 1. Par analyse de micrographies optiques, les fractions surfaciques mesurées sont de $56 \pm 5 \%$ de ferrite et de $44 \pm 5 \%$ d'austénite. Ces résultats sont légèrement différents de ceux obtenus par EBSD mais lors de l'attaque électrochimique, les joints de grains sont légèrement creusés et apparaissent sombres au microscope optique. Leur épaisseur est relativement importante et du fait de leur contraste similaire à celui de la ferrite, ils sont inclus dans le pourcentage de cette dernière lors de l'analyse d'images. Un autre point souligné lors des mesures du pourcentage de phase est que le matériau est relativement hétérogène et que suivant la zone analysée, les pourcentages de phases peuvent être fortement différents. L'écart-type de 5 %, obtenu par l'analyse de micrographies optiques aléatoires effectuées sur plusieurs échantillons, traduit bien ce phénomène. Ces hétérogénéités proviennent probablement de phénomènes de macroségrégation, lors de la solidifica-

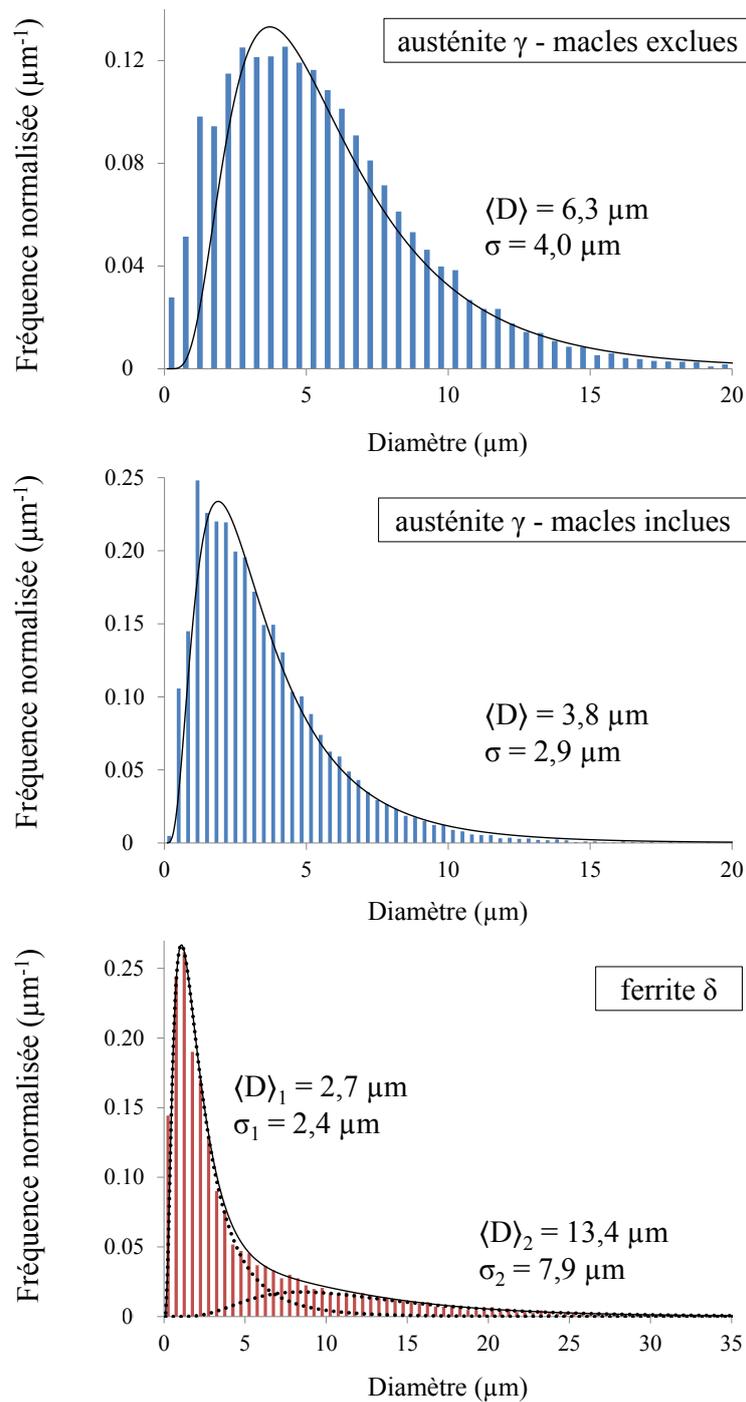


FIGURE II.10 – Distributions de taille de grains de l’acier lean duplex 2101, représentées en fonction de la fréquence d’une classe de taille de grains, pour l’austénite γ sans prendre en compte les macles (haut), pour l’austénite γ en prenant en compte les macles (milieu) et pour la ferrite (bas). Les données expérimentales sont représentées par un histogramme, et sont ajustées par des lois log-normales (c.f. équation II.1).

tion de la brame de coulée.

Une hétérogénéité des propriétés mécaniques a aussi été observée lors de mesures de dureté dans la direction normale de la plaque de lean duplex 2101. Au centre de la plaque une série de 15 mesures a donné une moyenne de 248 HV avec un écart-type de 7 HV, tandis qu'une seconde série de mesures réalisée au niveau des deux cents premiers micromètres sous la surface a donné une moyenne de 277 HV avec un écart-type de 14 HV. Par la suite, les mesures de dureté seront réalisées dans la partie centrale.

La présence de précipités dans l'acier lean duplex 2101 de base a aussi été étudiée. Aucun précipité n'a été observé au MEB, et des répliques de l'alliage de base ont donc été préparées et observées au MET. Seules quelques inclusions intragranulaires de TiN de 100 nm environ sont présentes, ainsi qu'une très faible densité de carbures de type $M_{23}C_6$, d'une taille inférieur à 100 nm, localisés aux joints de grain. La cristallographie et la chimie de ces précipités ont respectivement été analysés par MET-HR et par MET-EDS.

Enfin le PTE de l'alliage de base est environ de $-0,85 \mu V \cdot ^\circ C^{-1}$, et aucune évolution de celui-ci n'a été observée pendant toute la période de cette thèse.

La microstructure de la plaque de lean duplex 2101 a été étudiée. Elle est composée de $52 \pm 3 \%$ de ferrite δ et de $48 \pm 3 \%$ d'austénite γ . La distribution de taille des grains d'austénite γ peut être représentée par une loi log-normale, avec un diamètre moyen de $6 \mu m$ environ, tandis que la distribution des grains de ferrite δ est bimodale et peut être représentée par deux lois log-normales, de respectivement $3 \mu m$ et $13 \mu m$ de diamètre moyen. Quelques carbures et inclusions ont aussi été détectés en MET.

II.2.2 Thermo-Calc®

A partir de la composition de la plaque d'acier 2101 mesurée par analyse chimique (c.f. tableau II.2), les fractions molaires des phases à l'équilibre en fonction de la température ont été calculées en utilisant le logiciel Thermo-Calc®, avec la base de données TCFE5. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure II.11. D'après les évaluations Thermo-

II. Contexte expérimental

Calc[®], la température de ferritisation est d'environ 1 350 °C et pour des températures supérieures à 1 000 °C seules la ferrite δ et l'austénite γ sont présentes à l'équilibre thermodynamique. Enfin, la température pour laquelle les fractions de ferrite δ et d'austénite γ sont équivalentes est comprise entre 1 100 °C et 1 150 °C.

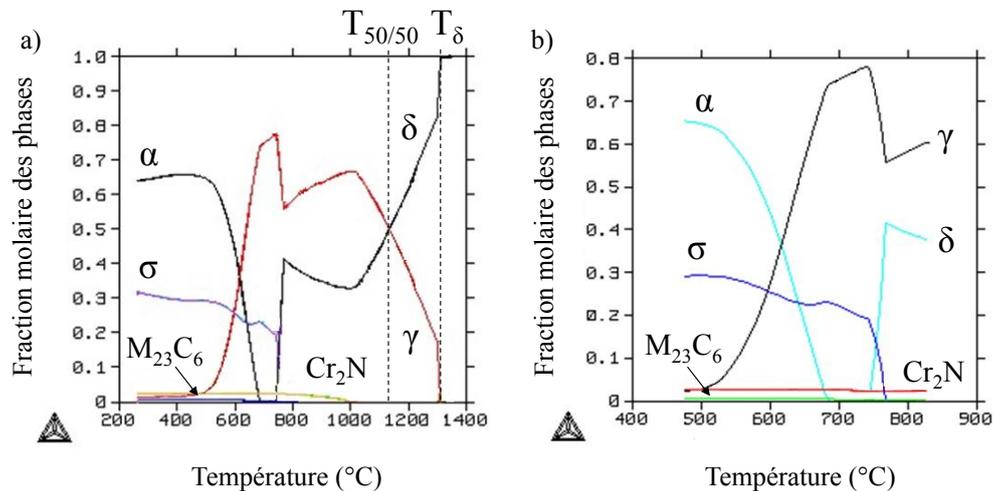


FIGURE II.11 – Fractions molaires des phases de l'acier lean duplex 2101, calculées à l'équilibre avec le logiciel Thermo-Calc[®] en fonction de la température (base de données TCFE5); entre 250 °C et 1 350 °C en a) et zoom entre 450 °C et 850 °C en b).

Pour des températures inférieures à 1 000 °C, des phases secondaires sont attendues à l'équilibre, en particulier des nitrures de type Cr_2N et de la phase σ , ainsi qu'une faible fraction de $M_{23}C_6$. Aux alentours de 700 °C, la ferrite δ n'est pas stable à l'équilibre d'après les calculs Thermo-Calc[®], et des fractions molaires de 23 % de phase σ , 2,5 % de Cr_2N et 0,4 % de $M_{23}C_6$ sont attendues, complétée par de l'austénite γ . Pour les basses températures, les vitesses de diffusion des éléments d'alliage sont plus lentes (c.f. partie I.3.2.3) et il est peu probable que l'équilibre thermodynamique soit approché expérimentalement, même après plusieurs milliers d'heures de vieillissement.

La composition de chaque phase à l'état d'équilibre pour une température donnée peut aussi être évaluée par le logiciel Thermo-Calc[®]. A 1123 °C (1 400 K) le logiciel évalue des fractions de phases en cohérence avec les mesures expérimentales sur l'alliage de base, soit des fractions molaires de 51,3 % d'austénite γ et 48,7 % de ferrite δ , c'est-à-dire des fractions volumiques de respectivement 50,4 % et de 49,6 %. A cette

TABLE II.3 – Composition chimique de l’austénite γ et de la ferrite δ de l’acier duplex 2101 étudié, mesurée en microsonde à température ambiante et calculée par le logiciel Thermo-Calc[®] à l’équilibre à 1 123 °C (pourcentages atomiques).

éléments (en % _{at})	C	N	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Cu	V	Fe
γ_{exp}	-	1,2 ± 0,4	21,6 ± 0,3	1,7 ± 0,1	5,3 ± 0,1	1,21 ± 0,03	0,14 ± 0,02	0,28 ± 0,06	0,08 ± 0,01	68,4 ± 0,3
γ_{TC}	0,17	1,4	20,6	1,83	5,3	1,22	0,13	0,31	0,08	69,0
δ_{exp}	-	0,1 ± 0,2	24,0 ± 0,2	1,16 ± 0,03	4,7 ± 0,1	1,47 ± 0,02	0,20 ± 0,02	0,28 ± 0,03	0,09 ± 0,02	67,9 ± 0,2
δ_{TC}	0,035	0,25	24,5	1,16	4,6	1,45	0,20	0,22	0,10	67,5

température, la composition des phases calculée avec le logiciel Thermo-Calc[®] peut donc être assimilée à la composition des phases de l’alliage de base. Celles-ci ont été mesurées expérimentalement par microsonde au SIMAP à Grenoble ; 11 pointés ont été réalisés dans l’austénite γ et 8 pointés dans la ferrite δ . Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.3 et comparés aux évaluations Thermo-Calc[®].

Les mesures de compositions expérimentales et calculées avec Thermo-Calc[®] sont parfaitement cohérentes compte tenu des incertitudes des mesures de microsonde, et de l’incertitude sur le ratio γ/δ . Les taux de carbone n’ont pas été mesurés en microsonde du fait de la faible teneur de cet élément et des difficultés à quantifier les éléments légers en microsonde. De plus, que ce soit pour l’azote ou le carbone, les éléments interstitiels ont des cinétiques de diffusion élevées à cette température, et on ne peut pas considérer que ceux-ci sont figés lors de la trempe. Les teneurs en azote et en carbone des phases du lean duplex 2101 doivent donc être interprétées précautionneusement, mais les calculs Thermo-Calc[®] à l’équilibre donnent une bonne indication des teneurs en éléments interstitiels maximum attendues dans chaque phase.

Les effets γ -gènes ou α -gènes des éléments d’alliages (c.f. partie I.3.1) sont cohérents avec les compositions de la ferrite δ et de l’austénite γ données dans le tableau II.3. Les taux d’azote, de carbone, de nickel et dans une moindre mesure de manganèse, sont plus importants dans l’austénite γ que dans la ferrite δ , au contraire des taux de chrome,

de silicium et de molybdène, plus importants dans la ferrite que dans l'austénite.

Les calculs Thermo-Calc[®] prévoient des Cr_2N , des M_{23}C_6 et de la phase σ à l'équilibre, pour des températures inférieures à 760 °C, ainsi qu'une instabilité de la ferrite δ aux alentours de 700 °C. La composition de l'austénite γ et de la ferrite δ de l'alliage de base a aussi été calculée avec ce logiciel, et mesurée expérimentalement par microsonde.

Conclusion

Les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude et la microstructure de l'alliage de base étudié, un acier lean duplex 2101, ont été décrites dans ce chapitre. Les fractions d'austénite γ et de ferrite δ ont été mesurées par microscopie optique et par EBSD, et leurs fractions sont relativement équivalentes. Les grains de ferrite δ sont plus gros et de taille moins homogène que les grains d'austénite γ , à cause de la transformation à l'état solide de la ferrite δ en austénite γ . La composition globale du matériau a été déterminée par analyse chimique, tandis que la composition de chacune des phases a été mesurée par microsonde et calculée par le biais du logiciel Thermo-Calc[®]. Une étude de MET de l'alliage de base met en évidence une faible fraction d'inclusions de type TiN et de précipités de types M_{23}C_6 , de maximum 100 nm de diamètre.

Les cinétiques de vieillissement de l'acier lean duplex 2101 seront suivies à différentes températures par des techniques d'investigations indirectes, par mesures de dureté mais principalement par mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE). Certains états de vieillissement particuliers ont été sélectionnés à partir de ces cinétiques et préparés pour être caractérisés microstructuralement, principalement par SAT pour les températures intermédiaires et par EBSD, MET et nano-tomographie FIB pour les « hautes températures », à 690 °C.

CHAPITRE III

Vieillessement à des températures intermédiaires

Le vieillissement des aciers duplex standards à des températures intermédiaires comprises entre 300 °C et 500 °C entraîne une fragilisation et un durcissement du matériau, connu comme « la fragilisation à 475 °C », dont la cause est la demixtion fer-chrome dans la ferrite [MIT 10]. La cinétique de ce mécanisme est accélérée avec l'augmentation des teneurs en nickel [BRO 91] et lors de cette décomposition la formation de précipités de phase G riche en nickel est couramment observée dans la ferrite [DAN 00]. L'influence du vieillissement sur la microstructure des aciers lean duplex, dont les teneurs en nickel sont faibles, a été à ce jour relativement peu étudiée [MIT 10].

L'évolution de la microstructure d'un acier lean duplex 2101 a été suivie par mesure de pouvoir thermoélectrique lors de vieillissements isothermes compris entre 70 °C et 510 °C, et caractérisée par microscopie à transmission (MET) et par sonde atomique tomographique (SAT).

Sommaire

III.1 Mesures de pouvoir thermoélectrique	79
III.1.1 Cinétiques de vieillissements isothermes	79
III.1.2 Equivalence temps-températures.	81
III.2 Caractérisation microstructurale par MET et SAT.	84
III.2.1 Démixtion Fe-Cr.	85
III.2.2 Amas riches en Ni et Mn.	88
III.3 Mécanismes microstructuraux	93
III.3.1 Analyse de l'évolution de PTE E_1	93
III.3.2 Analyse de l'évolution de PTE E_2	98
Conclusion	103

III.1 Mesures de pouvoir thermoélectrique

III.1.1 Cinétiques de vieillissements isothermes

Lors de vieillissements isothermes à 70 °C, 150 °C, 220 °C, 300 °C, 420 °C, 470 °C et 510 °C les évolutions de PTE ont été suivies de 2 minutes jusqu'à 3 600 heures. Les cinétiques de vieillissement correspondant aux températures comprises entre 70 °C et 470 °C sont présentées sur la figure III.1 *a*, pour lesquelles une très bonne répétabilité a été obtenue (c.f. annexe A.1). A 510 °C l'allure de la courbe de PTE est différente (c.f. annexe A.2), car elle se trouve dans un domaine de transition entre les températures intermédiaires et les hautes températures. Pour cette raison, elle ne sera pas décrite dans ce chapitre.

A 70 °C, comme à température ambiante, le PTE est stable. Pour des températures supérieures, trois tendances majeures d'évolution de PTE sont observées. La première évolution, notée E_1 , se traduit par une augmentation linéaire du PTE en fonction du logarithme du temps, dont la pente est de plus en plus forte avec l'augmentation de la température, comme le montrent les courbes 150 °C et 220 °C de 2 min à 3 600 h et les courbes 300 °C, 370 °C et 420 °C jusqu'à respectivement 2 000 h, 10 h et 30 min de vieillissement.

A partir d'un certain laps de temps, d'autant plus court que la température est élevée, l'augmentation du PTE n'est plus linéaire et la pente devient plus forte. Une inflexion sur la courbe de PTE est observée après environ 30 min à 420 °C, 30 h à 370 °C et est devinée pour des temps supérieurs à 3 000 h sur la courbe à 300 °C. La pente attribuée à cette seconde évolution du PTE notée E_2 , est plus forte à 370 °C qu'à 420 °C.

A 470 °C, aucun changement de pente net n'est observé sur la courbe de PTE. La pente est aussi plus faible que celles à 370 °C et 420 °C imputables à E_2 . Par conséquent, la courbe 470 °C croise les courbes 420 °C et 370 °C après respectivement 6 h et 650 h. Cette évolution de PTE, notée E_3 , est confirmée à 510 °C, pour laquelle la pente est encore plus faible pour des temps courts (c.f. annexe A.2).

Les cinétiques de vieillissement ont aussi été suivies par mesures de dureté à 300 °C, 420 °C et 470 °C de 2 min à 1 000 h et les courbes obtenues sont présentées sur la figure III.1 *b*. Compte tenu des incertitudes sur les mesures de dureté, d'environ ± 10 HV, cette dernière peut

III. Vieillissement à des températures intermédiaires

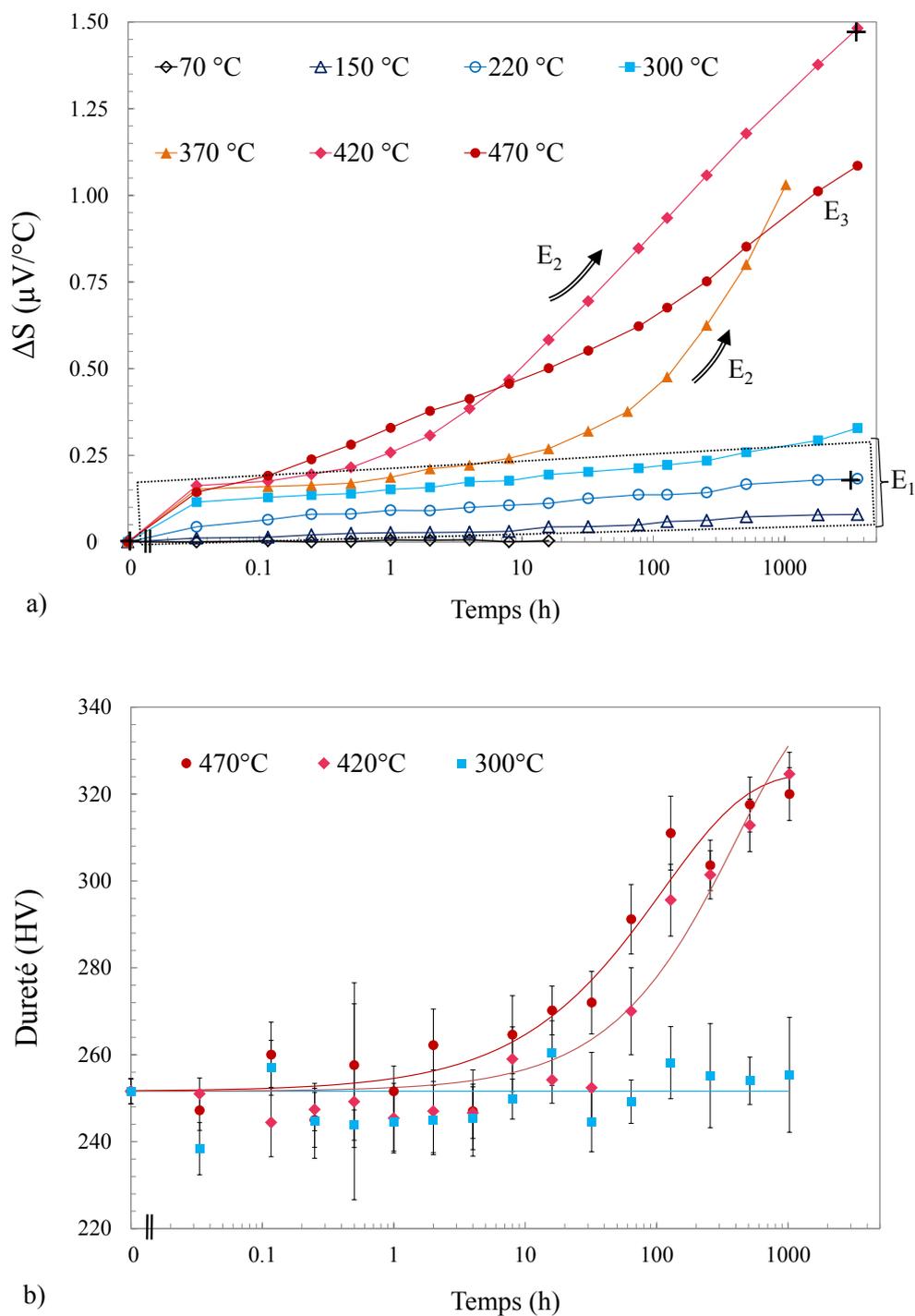


FIGURE III.1 – Cinétiques de vieillissement isothermes, suivies par mesures de PTE et de dureté entre 70 et 470 °C.

être considérée comme constante à 300 °C tandis qu'à 470 °C et 420 °C, une augmentation de la dureté est observée à partir de respectivement 5 h et 30 h. Les mesures de dureté sont donc cohérentes avec celles de PTE, mais sont moins sensibles aux changements microstructuraux se produisant lors du vieillissement du lean duplex 2101 dans cette gamme de température. En effet, aucun changement de dureté n'est mesuré à 300 °C, alors qu'une évolution de PTE est observée dès 150 °C.

Le vieillissement du lean duplex 2101 a été suivi par mesures de PTE et de dureté entre 70 °C et 470 °C. Ces courbes peuvent être considérées comme des traceurs des cinétiques d'évolution microstructurale du duplex 2101 lors du vieillissement.

- Entre 150 °C et 300 °C, une augmentation linéaire de PTE notée E_1 est observée, dont la pente augmente avec l'élévation de la température.
- A 370 °C et 420 °C, un net changement de pente est observé sur les courbes de PTE, noté E_2 .
- A 470 °C, le PTE augmente plus faiblement qu'au niveau de E_2 . Ce changement de comportement est noté E_3 .

III.1.2 Equivalence temps-températures.

Sur les courbes de PTE présentées en figure III.1 *a*, la pente de l'évolution E_1 est de plus en plus forte et l'évolution E_2 apparaît à des temps de plus en plus courts lorsque la température augmente. Les mécanismes microstructuraux qui génèrent les augmentations de PTE E_1 et E_2 semblent donc thermiquement activés et à chaque mécanisme peut être attribué une énergie d'activation, déterminée à partir des lois de la diffusion.

En effet, en considérant que la diffusion des éléments d'alliage contrôle les mécanismes de changements microstructuraux, il est possible d'écrire à partir des équations I.5 et I.6 présentées dans la partie I.3.2.3 :

$$x = K\sqrt{Dt} \quad \text{donc} \quad x = K\sqrt{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)t}$$

$$\text{et donc } \frac{x^2}{D_0 K^2} = t \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Où Q est l'énergie d'activation en kJ.mol^{-1} , t est le temps en secondes, T la température en Kelvin, R la constante universelle des gaz parfaits en $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et x la longueur de diffusion. Si cette dernière est constante, une équivalence temps-température est obtenue :

$$t \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = C$$

Où C est une constante. Autrement dit :

$$t_{T_0} = t_T \times \exp\left(-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (\text{III.1})$$

Si on considère que les courbes de PTE sont effectivement représentatives des évolutions microstructurales, alors t_{T_0} est le temps équivalent pour lequel l'évolution de PTE mesurée après un temps t_T à une température T est atteinte à une température de référence T_0 . Dans la suite de cette étude, la température de référence est fixée arbitrairement à $150\text{ }^\circ\text{C}$, sauf mention contraire.

L'énergie d'activation Q de l'équation III.1 a été ajustée de telle sorte que les temps équivalents calculés permettent d'aligner les mesures de PTE présentées sur la figure III.1 *a*. Il n'est pas possible d'aligner parfaitement toutes les valeurs de PTE avec une seule énergie d'activation, et les résultats obtenus pour deux énergies d'activation sont ainsi montrés sur les figures III.2 *a* et *b*. Celles-ci mettent clairement en évidence les évolutions de PTE E_1 , E_2 et E_3 .

Les mesures de PTE à $470\text{ }^\circ\text{C}$ ne peuvent pas être alignées avec les mesures de PTE des autres températures, et ce, quelle que soit l'énergie d'activation choisie. De ce fait le mécanisme microstructural induisant E_3 est soit différent des mécanismes induisant E_1 et E_2 , soit il n'est pas contrôlé par la diffusion. L'influence sur le PTE des mécanismes imputables à E_1 et E_2 est difficile à déterminer car leurs énergies d'activation sont relativement proches. Cependant les deux mécanismes sont clairement différenciés par les deux pentes distinctes.

L'énergie d'activation qui permet d'aligner au mieux les mesures de PTE de l'évolution E_1 est égale à $200 \pm 15\text{ kJ.mol}^{-1}$, comme montré sur la figure III.2 *a*, tandis qu'en *b* est montré la courbe obtenue pour une

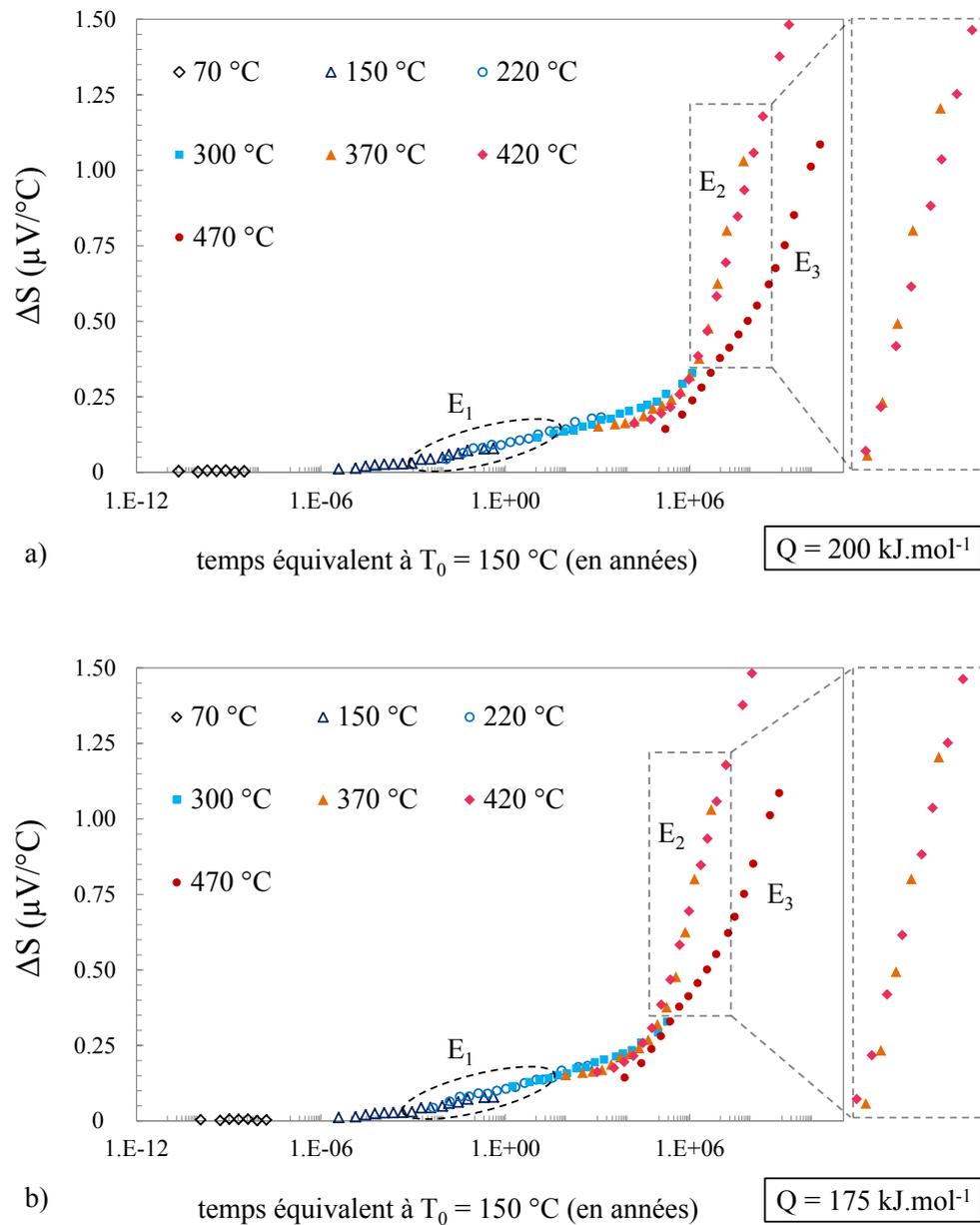


FIGURE III.2 – Cinétique de vieillissement isotherme à $T_0 = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, tracée à partir de l'ensemble des mesures de PTE présentées sur la figure III.1 a, auxquelles a été appliquée l'équivalence temps-température (c.f. équation III.1) pour une énergie d'activation $Q = 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en a) et $Q = 175 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en b). Un meilleur alignement des mesures de PTE est obtenu à $Q = 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'évolution E_1 , et à $Q = 175 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'évolution E_2 .

énergie d'activation de $175 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour laquelle le meilleur alignement des mesures de PTE de l'évolution E_2 est obtenu. L'incertitude indiquée représente la fourchette d'énergie d'activation pour laquelle un ajustement correct des mesures de PTE a été obtenu.

L'évolution de PTE E_1 n'atteint cependant pas un palier qui indiquerait de façon évidente la fin du mécanisme correspondant. Rigoureusement, l'évolution de PTE E_2 contient donc aussi l'augmentation de PTE E_1 . Mais l'influence du mécanisme imputable au changement de pente entre E_1 et E_2 est largement prédominante sur celle du mécanisme imputable à E_1 . Entre E_1 et E_2 se trouve donc une zone intermédiaire dans laquelle les effets des deux mécanismes sur le PTE ne peuvent pas être déterminés, et pour laquelle aucune énergie d'activation ne permet d'aligner correctement les mesures de PTE.

L'équivalence temps-températures appliquée aux mesures de PTE a confirmé la présence de trois évolutions de PTE E_1 , E_2 et E_3 distinctes. Les mécanismes imputables à E_1 et E_2 ont des énergies d'activation respectives de $200 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $175 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

III.2 Caractérisation microstructurale par MET et SAT.

Afin de caractériser les mécanismes imputables aux évolutions de PTE E_1 et E_2 trois états de vieillissement du lean duplex 2101 ont été préparés pour des analyses microstructurales : un état non-vieilli, un état vieilli 3 050 h à 220 °C afin de déterminer le mécanisme induisant E_1 et un état vieilli 3 050 h à 420 °C afin de déterminer le mécanisme attribué à E_2 (indiqués par des croix sur la figure III.1 a).

Les cinétiques de diffusion à basses températures étant lentes, les changements microstructuraux attendus se produisent à de faibles échelles, même pour des temps longs comme plusieurs milliers d'heures de vieillissement. De ce fait, des techniques de caractérisation fines ont été utilisées, telles que la microscopie électronique en transmission (MET) et la sonde atomique tomographique (SAT).

Des lames minces et des répliques ont été préparées sur l'état 3 050 h à 420 °C, pour les analyses MET. Aucune évolution de la microstruc-

ture n'a été mise en évidence, par rapport à celle du lean duplex 2101 non-vieilli. Les volumes de SAT ont été acquis et analysés par Frédéric Danoix, au GPM à Rouen. Plusieurs analyses de SAT ont été réalisées dans chaque phase des trois états de vieillissement décrits précédemment. Trois volumes d'austénite γ et deux de ferrite δ ont été réalisés sur les états non vieilli et 220 °C 3 050 h, tandis que quatre volumes d'austénite γ et deux de ferrite δ ont été réalisés sur l'état 420 °C 3 050 h. Les techniques et les traitements des données de SAT qui ont permis d'identifier ces deux phases sont décrits dans l'annexe C.2.

Deux évolutions microstructurales ont été observées par SAT. La démixtion fer-chrome et la formation d'amas enrichis principalement en nickel et en manganèse. Ces observations sont respectivement décrites dans les deux prochaines parties.

III.2.1 Démixtion Fe-Cr.

La SAT permet de réaliser des cartographies chimiques de volumes de l'ordre de $1000 \times 75 \times 75 \text{ nm}^3$ avec une résolution atomique. Une analyse de la position des atomes de chrome, et éventuellement de fer, peut permettre de mettre en évidence la démixtion Fe-Cr. Lorsque celle-ci est assez avancée, la démixtion peut être directement observée sur un volume SAT dans lequel sont représentés les atomes de chrome. Un profil de concentrations locales ou une analyse statistique de celles-ci (c.f. annexe C.1) est toutefois nécessaire pour confirmer la présence d'une démixtion.

L'observation des volumes d'austénite γ reconstruits montre une répartition homogène des atomes de fer et de chrome, pour les trois états de vieillissement. C'est aussi le cas pour les volumes de ferrite δ des états non-vieilli et 220 °C 3 050 h. Cette homogénéité est illustrée par la figure III.3 *a*, sur laquelle est représentée la répartition 3D des atomes de chrome dans un volume de ferrite de l'état non vieilli, de dimension $20 \times 20 \times 30 \text{ nm}^3$. A l'opposé, la répartition 3D des atomes de chrome dans la ferrite de l'état 420 °C 3 050 h est clairement inhomogène, comme le montre la figure III.3 *b*. Les zones enrichies et appauvries en chrome indiquent clairement que la ferrite δ a subi une décomposition après 3 050 h à 420 °C.

Les concentrations locales en chrome dans les volumes SAT ont été

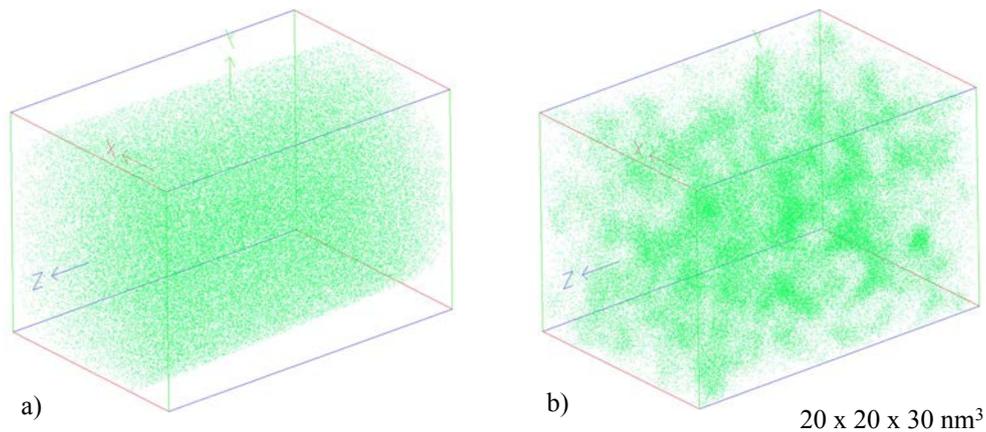


FIGURE III.3 – Répartition 3D des atomes de chrome dans la ferrite δ d'un acier lean duplex 2101 non vieilli (a) et vieilli 3 050 h à 420 °C (b). Volumes obtenus par sonde atomique tomographique (SAT).

analysées statistiquement et les paramètres V correspondants ont été calculés (c.f. annexe C.1). Pour chaque phase de chaque état de vieillissement, un exemple des distributions en fréquence des concentrations locales en chrome est présenté sur la figure III.4. Les valeurs des paramètres V indiqués sur cette figure ont été confirmées pour l'austénite γ non-vieilliée et pour les trois états de la ferrite δ par l'analyse statistique d'un deuxième volume.

Les valeurs des paramètres V calculés pour les volumes d'austénite γ indiquent que quel que soit l'état de vieillissement, la distribution expérimentale des concentrations locales en chrome est proche d'une distribution aléatoire des atomes de chrome, centrée sur la composition moyenne mesurée expérimentalement. Les concentrations en chrome sont donc homogènes dans l'austénite, même après 3 050 h à 420 °C. L'austénite de l'acier lean duplex 2101 n'est donc pas sensible à la démixtion Fe-Cr dans la gamme de vieillissement étudiée, en cohérence avec les données de la littérature sur le comportement de l'austénite lors du vieillissement d'aciers austéno-ferritiques, étudié par analyses de SAT [NOV 09, TAK 11] et par mesures de dureté [WEN 04].

Les paramètres V de la ferrite δ de l'état non vieilli, calculés à partir des deux volumes SAT, sont de 0,07 et 0,09, soit une valeur légèrement supérieure à la moyenne des paramètres V de l'austénite γ . Cette différence peut provenir du fait que la ferrite ait subi une légère décomposition lors du traitement d'hypertrempe, observée par certains au-

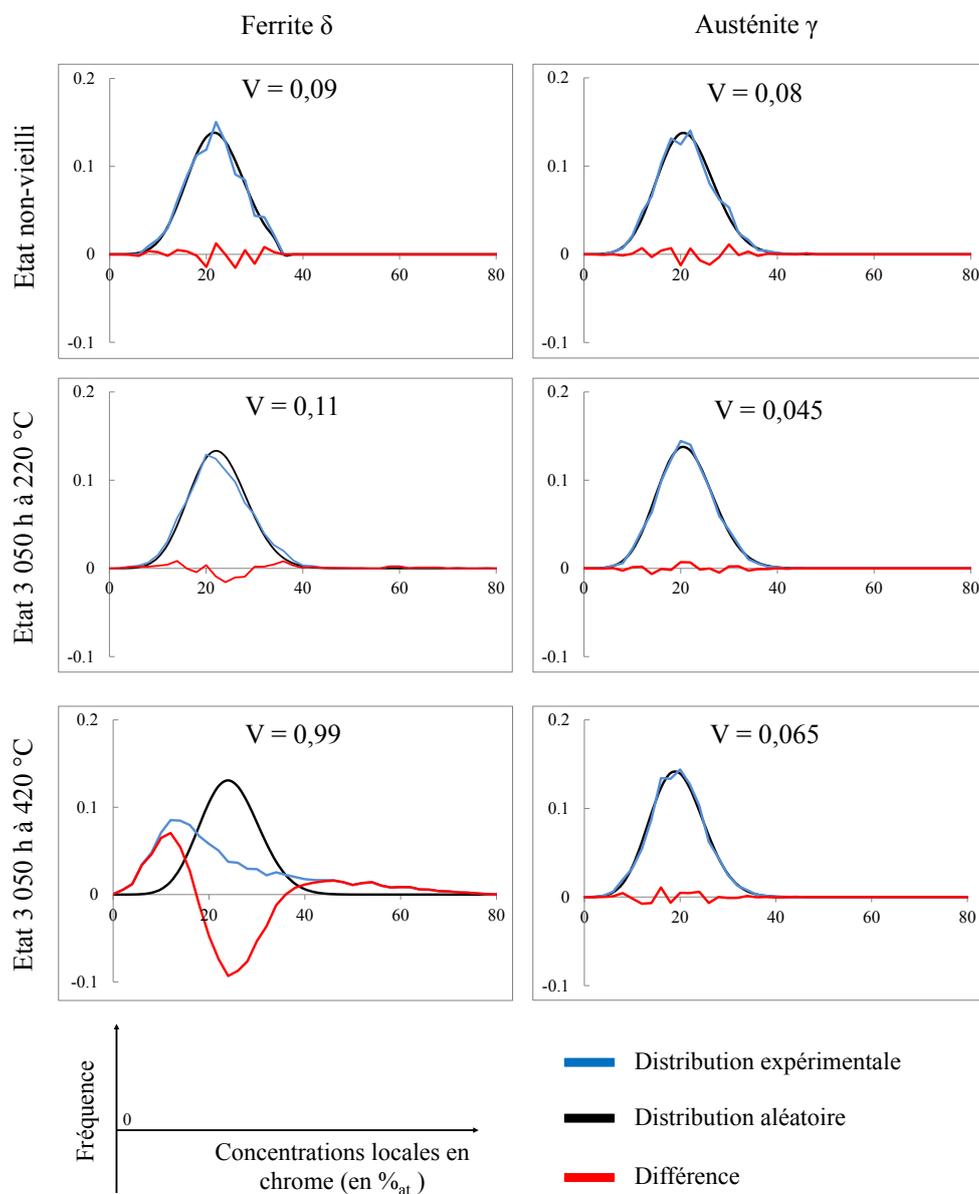


FIGURE III.4 – Distributions en fréquence des concentrations locales en chrome, tracées pour l'austénite γ et la ferrite δ de chaque état de vieillissement à partir de l'analyse statistique des volumes de SAT (c.f. annexe C.1). La courbe bleue représente la distribution expérimentale, la courbe noire représente une distribution aléatoire des atomes de chrome et la courbe rouge représente la différence entre les deux distributions précédentes, représentée numériquement par le paramètre V . Les distributions étant normalisées, la valeur de V peut varier de 0 à 2.

teurs [Hé 96, LEM 98].

Pour la ferrite δ de l'état 220 °C 3 050 h, un léger élargissement de la distribution expérimentale des concentrations locales en chrome est deviné sur la figure III.4. Des valeurs de V de 0,11 ont été obtenues par l'analyse des deux volumes SAT de ferrite. Le paramètre V étant légèrement plus élevé que celui de la ferrite δ non vieillie, une légère avancée de la demixtion Fe-Cr est peut être observée. Ce résultat serait cohérent avec la thermodynamique, mais reste ambigu compte tenu du fait que les paramètres V ont très peu évolué entre l'état non vieilli et l'état 220 °C 3 050 h.

La distribution expérimentale des concentrations locales en chrome de l'état 420 °C 3 050 h, montrée sur la figure III.4, est clairement différente d'une distribution aléatoire. Les paramètres V obtenus après analyse de deux volumes sont de 0,97 et 0,99. Cette valeur confirme une demixtion Fe-Cr dans la ferrite de l'acier lean duplex 2101 assez avancée après 3 050 h à 420 °C.

L'analyse chimique du chrome du lean duplex 2101 non vieilli et vieilli 3 050 h à 220 °C et 420 °C par SAT révèle que l'austénite γ est stable lors du vieillissement, alors que la ferrite δ est sensible à la demixtion Fe-Cr. Celle-ci est assez avancée après 3 050 h à 420 °C tandis qu'après 3 050 h à 220 °C, une légère évolution de la décomposition de la ferrite δ est peut être observée par rapport à la ferrite δ de l'état non-vieilli.

III.2.2 Amas riches en Ni et Mn.

Les distributions des concentrations locales des autres éléments d'alliage substitutionnels ont systématiquement été étudiées. Dans l'austénite γ des trois états de vieillissement et dans la ferrite δ non-vieillie et vieillie 3 050 h à 220 °C, aucune déviation n'a été observée entre les distributions expérimentales et aléatoires. Les concentrations de ces éléments sont donc homogènes.

Par contre la ferrite de l'état 420 °C 3 050 h, dans laquelle une demixtion Fe-Cr assez avancée a été observée, présente aussi des amas enrichis en éléments d'alliage substitutionnels. Ceux-ci sont clairement observés sur les reconstructions 3D des volumes de SAT, présentés sur la

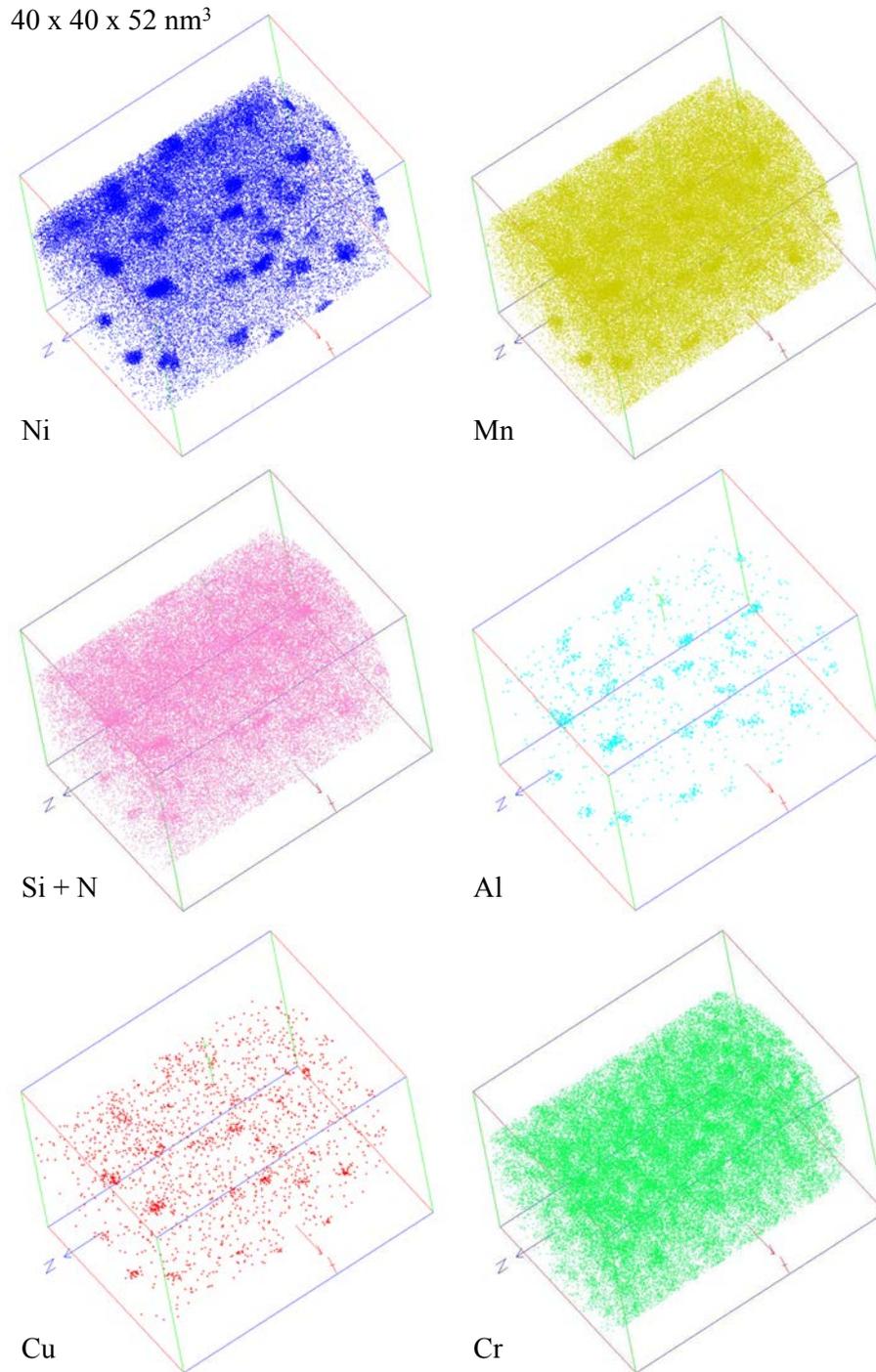
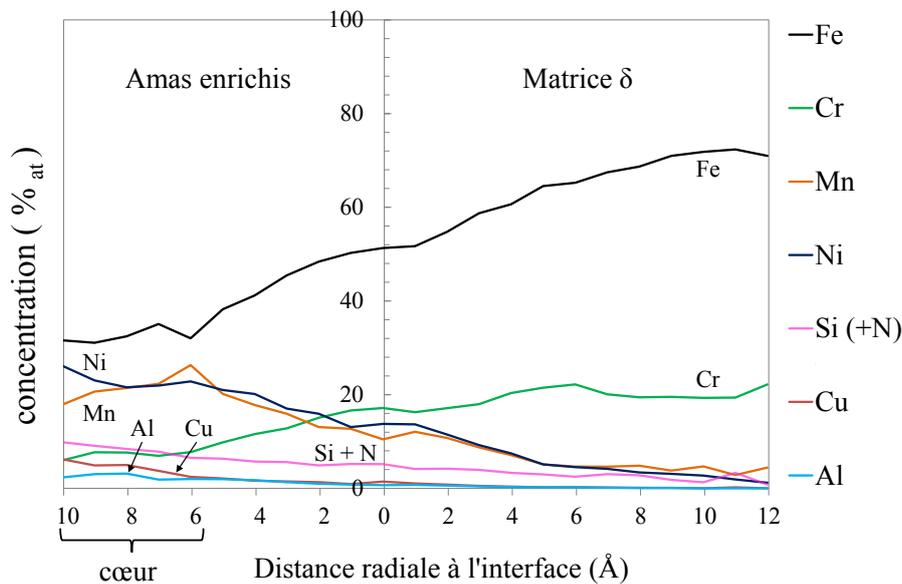


FIGURE III.5 – Répartition 3D des atomes de nickel, de manganèse, de silicium et d'azote, d'aluminium, de cuivre et de chrome dans la ferrite d'un acier lean duplex 2101 vieilli 3 050 h à 420 °C. Volumes obtenus par sonde atomique tomographique (SAT).

figure III.5. Ces amas sont principalement riches en nickel, mais aussi en manganèse, en aluminium, en cuivre et probablement en silicium et/ou azote.

Afin d'estimer la composition et la taille moyenne de ces amas, l'interface amas/matrice est délimitée en fixant un seuil de concentration en éléments enrichis, comme expliqué dans l'annexe C.1.2. Le profil moyen de concentration radiale, calculé sur l'ensemble des amas d'un volume, est représenté sur la figure III.6. A partir de ce profil, le diamètre moyen des amas enrichis est estimé à 2 nm environ.



Composition (% at)	Fe	Cr	Mn	Ni	Si (+ N)	Cu	Al
Amas enrichis (cœur)	32,5	7,2	21,7	23,1	8,3	4,4	2,5
Ferrite δ (2101 non-vieilli)	68	24	4,7	1,2	1,6	0,26	0,06

FIGURE III.6 – Profil moyen de composition radiale calculé à partir de l'ensemble des interfaces ferrite/amas, dans un volume de ferrite de lean duplex 2101 vieilli 3 050 h à 420 °C, analysé par SAT. La composition moyenne du coeur des amas est comparée à celle de la ferrite δ de l'état non-vieilli (c.f. tableau II.3).

La composition moyenne des amas est aussi déterminée à partir de ce profil, au niveau du coeur où les compositions sont approximativement stables. Les amas sont fortement enrichis en nickel, avec des teneurs de 23 %_{at}, soit environ 20 fois supérieures aux teneurs de la ferrite δ de l'acier duplex 2101 non-vieilli. De façon similaire, la figure III.6 confirme

l'enrichissement des amas en manganèse, en aluminium, en cuivre et probablement en silicium. Par voie de conséquence les teneurs en chrome et en fer sont plus faibles, respectivement de 7 %_{at} et de 33 %_{at}. La teneur en molybdène, non indiquée sur le graphique, est constante dans les amas et dans la matrice. Il faut noter que la teneur en aluminium de la ferrite δ n'a pas été mesurée par microsonde sur l'alliage de base (c.f. tableau II.3) mais elle doit être relativement proche de 0,07 %_{at}, teneur moyenne en aluminium du lean duplex 2101 (c.f. tableau II.2), car l'aluminium est α -gène.

Une étude de la position des amas enrichis montre que ceux-ci ne sont pas répartis aléatoirement dans le volume. Les interfaces α/α'_{Cr} ont été déterminées en considérant que leur concentration en chrome est équivalente à celle de la ferrite δ avant vieillissement. Ils sont donc représentés sur la figure III.7 par des surfaces d'isoconcentration de 24 %_{at} de chrome tandis que les amas enrichis sont virtuellement représentés par une surface d'isoconcentration de 10 %_{at} de nickel. Cet élément a été choisi car les amas en sont riches tandis que comparativement, la ferrite δ en est pauvre. Ces courbes d'isoconcentration se coupent systématiquement, comme montré sur la figure III.7, et aucun des amas n'a été observé au milieu d'une phase α'_{Cr} ou α . Les amas riches en Ni et Mn sont donc positionnés au niveau des interfaces α/α'_{Cr} .

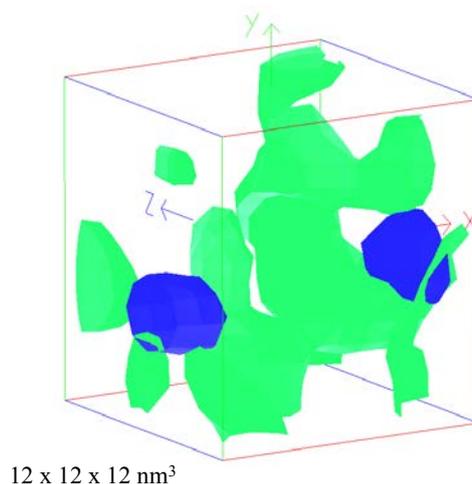


FIGURE III.7 – Volume de SAT représentant la position des amas enrichis par rapport à la phase α'_{Cr} par le biais des courbes d'isoconcentration de chrome (en vert, seuil à 24 %_{at}) et de nickel (en bleu, 10 %_{at}).

La phase G est une phase riche en nickel couramment observée sous

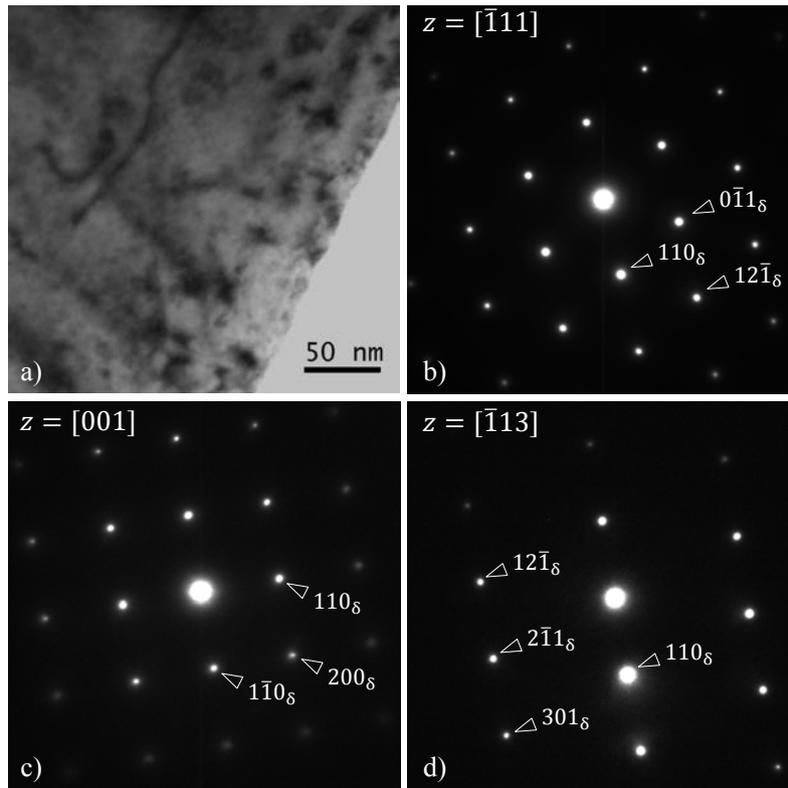


FIGURE III.8 – MET sur une lame mince de lean duplex 2101 vieilli 3 050 h à 420 °C ; a) Image en champ clair d'un grain de ferrite en axe de zone $\langle 111 \rangle$ et b), c) et d) sont des clichés de diffraction du grain a), dans 3 axes de zones différents.

forme de précipités dans la ferrite des aciers duplex, au niveau des interfaces α/α'_{Cr} , après vieillissement à 350–450 °C (c.f. partie I.4.1.6). Celle-ci a une structure c.f.c, et est connue pour cristalliser en R.O. cube-sur-cube avec la ferrite c.c, avec une paramètre de maille 4 fois supérieur [MAT 97]. Des observations en MET ont donc été réalisées pour vérifier si les amas enrichis observés en SAT dans le lean duplex 2101 sont des particules de phase G. Ces analyses ont été effectuées en imagerie conventionnelle, en diffraction et en haute résolution, sur un nombre important de grains de ferrite, préalablement repérés par EBSD sur une lame mince de lean duplex 2101 vieilli 3 050 h à 420 °C (c.f. annexe B). Aucune de ces analyses n'a permis d'observer ces amas enrichis, et leur cristallographie n'a pas pu être étudiée car aucune tache de diffraction additionnelle n'est observée lorsque les grains de ferrite δ sont orientés en axe de zone, comme montré sur les clichés de diffraction de la figure III.8.

Deux hypothèses peuvent être formulées : soit ces amas riches en nickel et manganèse sont des précipités de phase G de structure c.f.c mais leur taille est trop petite pour qu'ils soient observés en MET sur cet état de vieillissement, soit ces amas n'ont pas encore de structure propre et sont un enrichissement particulier de la matrice, ayant conservé la structure c.c. Il est probable que pour un état de vieillissement plus avancé ces amas enrichis cristallisent, et compte tenu de la littérature, la probabilité que ce soient des précurseurs de la phase G est importante.

L'analyse chimique de l'ensemble des éléments d'alliage sur la ferrite δ et l'austénite γ des trois états de vieillissement étudiés par SAT montre que la répartition de ceux-ci est homogène, excepté dans la ferrite δ de l'échantillon vieilli 3 050 h à 420 °C. Des amas, fortement enrichis en Ni, Mn, Si, Al et Cu, d'environ 2 nm de diamètre sont observés aux interfaces α/α'_{Cr} . Leur présence n'a pas été détectée en MET, et leur cristallographie n'est donc pas connue. Compte tenu de la littérature, il pourrait s'agir de précurseurs de la phase G.

III.3 Mécanismes microstructuraux

Les données obtenues par PTE sont confrontées aux analyses microstructurales et aux données de la littérature dans cette dernière partie, afin d'essayer de déterminer les mécanismes qui entraînent les évolutions de PTE E_1 et E_2 . On s'appuiera en particulier sur les ordres de grandeur des distances de diffusion des éléments d'alliage.

III.3.1 Analyse de l'évolution de PTE E_1

L'évolution de PTE E_1 a été observée pour les températures étudiées les plus basses, pour lesquelles la diffusion est limitée. Les ordres de grandeur des distances de diffusion volumique (c.f. partie I.3.2.3), calculées à partir des énergies d'activation de la littérature [MEH 90], sont présentées dans le tableau III.1 pour des couples temps-température étudiés expérimentalement, dans le but de les comparer à nos observations.

Ce tableau montre que pour un couple temps-température inférieur à 3 000 h à 300 °C, les atomes de chrome dans la ferrite, et par extrapolation tous les atomes substitutionnels, ne sont pas susceptibles de diffuser

III. Vieillessement à des températures intermédiaires

TABLE III.1 – Ordres de grandeur des distances de diffusion volumique $x \sim \sqrt{Dt}$ de différents éléments d’alliage, pour $t = 3\,000\text{ h}$, en nm. Les coefficients de diffusion et les énergies d’activation proviennent de la littérature [MEH 90].

	Cr		N		C	
	α	γ	α	γ	α	γ
Q (kJ.mol ⁻¹)	250,8	291,8	76,8	168,6	78,1	154,1
D ₀ 10 ⁻⁴ .m ² .s ⁻¹	5,8	10,8	0,0049	0,0017	0,91	0,45
T °C	Distance de diffusion radiale x en nm, pour $t = 3\,000\text{ h}$					
150 °C	3,2.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁷	41 000	1,2	20 000	6,8
220 °C	0,05	4,8.10 ⁻⁵	∞	37	∞	152
300 °C	0,36	0,05	∞	650	∞	2 100

dans le volume. Les analyses SAT ont cependant montré une éventuelle demixtion Fe-Cr dans la ferrite δ après 3 050 h à 220 °C. Il est donc possible que les cinétiques de diffusion du chrome dans la ferrite δ du lean duplex 2101 soient légèrement supérieures à celles utilisées pour nos approximations à 220 °C. Dans ce cas, l’état vieilli 220 °C 3 050 h se trouve au niveau de la zone intermédiaire entre E_1 et E_2 .

Néanmoins l’ordre de grandeur de la distance de diffusion après 3 000 h à 150 °C montre clairement que le mécanisme imputable à l’augmentation de PTE E_1 ne peut pas être un effet de la diffusion volumique des atomes substitutionnels. Compte tenu des cinétiques très rapides des atomes interstitiels dans la ferrite, ceux-ci ne sont probablement pas non plus la cause de l’évolution de PTE E_1 lors du vieillissement. A partir de la littérature, plusieurs hypothèses peuvent cependant être émises pour tenter d’expliquer l’augmentation de PTE E_1 .

Le PTE est une technique sensible aux atomes en solution solide, mais aussi à la concentration de dislocations. En particulier, l’azote et le carbone ont un fort effet négatif en solution solide de fer, de même que les dislocations (c.f. partie II.1.2.1). Borrelly *et al* [BOR 85] ont mesuré une augmentation de PTE sur des échantillons de fer fortement écrouis lors de traitements thermiques à basses températures. Jusqu’à 200 °C, ils attribuent celle-ci à de la restauration, et pour des températures supérieures, à un début de recristallisation. La diminution de la densité de

dislocation entraîne en effet cette augmentation de PTE. L'effet positif de la restauration sur le PTE est aussi observé par Lavaire *et al* [LAV 01] sur des aciers faiblement alliés et fortement écrouis, pour des températures supérieures à 120 °C. Contrairement à la diffusion volumique des atomes substitutionnels, la restauration est possible car celle-ci ne dépend pas de la diffusion volumique des lacunes, mais du mouvement des dislocations, via la diffusion des atomes le long de celles-ci [POR 92]. L'énergie d'activation de la restauration entre 150 °C et 300 °C est donc proche de l'énergie d'activation de la diffusion des atomes de fer le long des dislocations [SMI 04], soit 174 kJ.mol⁻¹ dans la ferrite et 159 kJ.mol⁻¹ dans l'austénite [FRO 82]. Ces valeurs sont relativement proches de l'énergie d'activation attribuée à l'évolution de PTE E_1 , de 200 ± 15 kJ.mol⁻¹. Il est donc possible que l'augmentation de PTE E_1 soit causée par un léger phénomène de restauration. Cependant, l'acier lean duplex 2101 n'a pas subi de phase de travail à froid lors de son élaboration, et sa densité de dislocations est probablement trop faible pour expliquer l'amplitude de l'augmentation de PTE E_1 .

Un autre mécanisme qui pourrait expliquer l'augmentation de PTE E_1 est la ségrégation des atomes interstitiels. En effet, Lavaire *et al* [LAV 01, LAV 04] ont montré, dans la ferrite, que la ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations entraîne une augmentation du PTE et se produit dès quelques heures à température ambiante et dès quelques secondes à 220 °C. Cette augmentation de PTE est due à la diminution des concentrations des atomes interstitiels en solution solide. Les atomes interstitiels dans la ferrite diffusant à température ambiante, l'augmentation de PTE E_1 ne peut donc pas être assimilée à ce phénomène. Mais le tableau III.1 indique que les atomes interstitiels dans l'austénite γ sont susceptibles d'entraîner une évolution progressive du PTE, en fonction des temps et des températures de vieillissement correspondants à l'évolution E_1 .

Afin de définir si ces deux mécanismes peuvent être à l'origine de l'augmentation de PTE E_1 , le vieillissement d'échantillons de lean duplex 2101 à forte densité de dislocations a été suivi par mesures de PTE. Des échantillons de lean duplex 2101 ont été laminés à température ambiante, jusqu'à environ 30–35 %, et ils ont subi des vieillissements isothermes à 70 °C, 150 °C et 220 °C. Le taux de 30 % a été choisi afin d'introduire un nombre important de dislocations, tout en évitant la transfor-

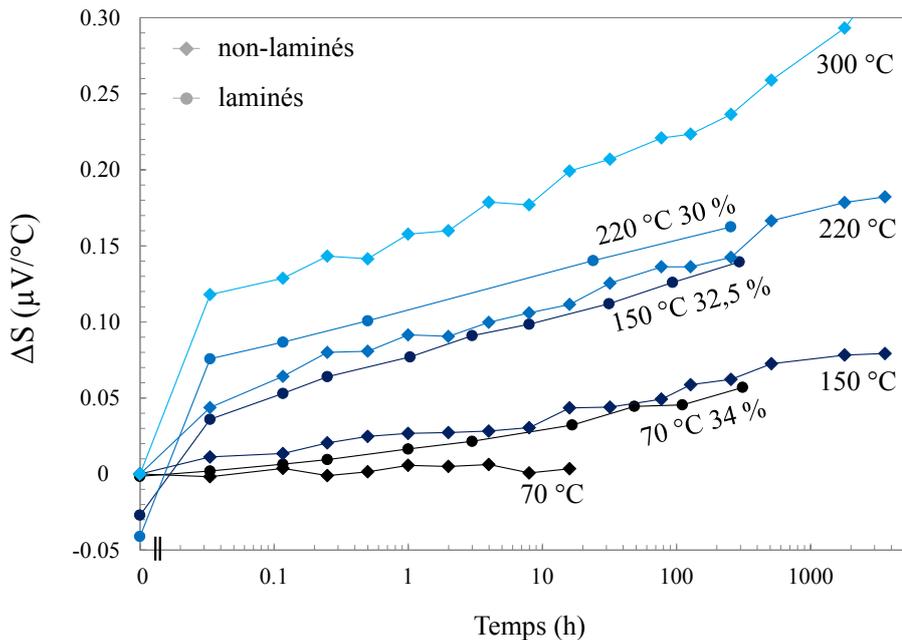


FIGURE III.9 – Cinétiques de vieillissement isothermes suivies par mesures de PTE à 70 °C, 150 °C et 220 °C sur des échantillons de lean duplex 2101 préalablement laminés de 30-35 % d'épaisseur. Comparaison avec les courbes de PTE des échantillons non-laminés présentées antérieurement sur la figure III.1 a.

mation austéno-martensitique qui se produit dans cette nuance d'aciers lors du laminage à froid [CAL 08]. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.9, sur laquelle sont de nouveau présentées les cinétiques de vieillissement à 70 °C, 150 °C, 220 C et 300 °C de la figure III.1 a, pour comparer plus aisément les courbes.

Le laminage entraîne une augmentation de la concentration en dislocations, qui causent une diminution du PTE [BOR 85]. Celle-ci est représentée sur la figure III.9 à $t = 0$, sachant que le PTE de l'échantillon avant laminage est défini à 0 $\mu\text{V}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$. La diminution de PTE n'est pas proportionnelle au pourcentage de réduction d'épaisseur entre les différents échantillons car elle dépend des propriétés de laminage, telles que la force et le nombre de passage appliqués [LAV 01]. Pour l'échantillon laminé et vieilli à 70 °C, il est possible qu'une légère transformation martensitique ait eu lieu, qui a contrebalancé l'effet des dislocations sur le PTE. Des différences majeures sont observées lors du vieillissement des échantillons laminés par rapport aux cinétiques obtenues sur les échantillons non-laminés. A 70 °C et 150 °C, l'augmentation de PTE est plus importante

lorsque la densité de dislocations augmente tandis qu'à 220 °C, l'augmentation de PTE est similaire pour les échantillons laminés et non-laminés.

A 70 °C, seuls les atomes interstitiels sont susceptibles de diffuser [LAV 04, LAV 01]. La ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations est donc la cause de l'augmentation de PTE à 70 °C, observée lors du vieillissement des échantillons laminés. Il en est probablement de même pour l'augmentation de PTE plus importante observée à 150 °C pour l'échantillon laminé. Les énergies d'activation de ces mécanismes sont environ de 80 kJ.mol⁻¹ pour la diffusion des atomes interstitiels dans la ferrite et de 160 kJ.mol⁻¹ dans l'austénite (c.f. tableau III.1).

Compte tenu de ces résultats, la diffusion des atomes interstitiels dans l'austénite est probablement la cause principale de l'augmentation de PTE E_1 , pour laquelle une énergie d'activation de 200 ± 15 kJ.mol⁻¹ a été mesurée. En effet, l'énergie d'activation et les ordres de grandeurs des cinétique de diffusion dans l'austénite γ correspondent approximativement, contrairement à celles dans la ferrite (c.f. tableau III.1). De plus, l'austénite est plus riche en éléments interstitiels. Le mécanisme correspondant à l'augmentation de PTE E_1 serait donc la ségrégation des atomes interstitiels sur les joints de grains et sur les dislocations. Cette hypothèse est étayée par les résultats de Hamaoka *et al* [HAM 12a, HAM 12b], qui ont observé la ségrégation d'atomes de carbone sur les joints de phases et sur les dislocations par SAT, après vieillissement d'un acier austéno-ferritique à des températures intermédiaires.

Le mécanisme imputable à l'évolution de PTE E_1 , principalement observée lors du vieillissement du lean duplex 2101 entre 150 °C et 300 °C, est probablement dû à la ségrégation des atomes interstitiels de l'austénite γ , sur les dislocations et aux joints de grains. Cet effet est peut être combiné à une légère restauration. Ces conclusions restent cependant des hypothèses car ces mécanismes n'ont pas été observés directement, mais ont été déduits des analyses de PTE confrontées à la littérature.

III.3.2 Analyse de l'évolution de PTE E_2

L'augmentation de PTE E_2 a principalement été observée à 370 °C et à 420 °C (c.f. figure III.1 *a*), pour laquelle une énergie d'activation de $175 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a été mesurée (c.f. figure III.1). Les analyses de SAT dans la ferrite δ du lean duplex 2101 vieilli 3 050 h à 420 °C ont révélé une demixtion Fe-Cr assez avancée et la formation d'amas Ni-Mn-Si-Al-Cu, tandis que l'austénite est restée stable. L'évolution de PTE E_2 est donc attribuée à ces deux mécanismes. Ce résultat est cohérent avec ceux d'Auger *et al* [AUG 95], qui ont observé une corrélation correcte entre l'augmentation du paramètre V et l'augmentation du PTE lors du vieillissement d'un acier austéno-ferritique.

Dans cette partie, les cinétiques de ces deux mécanismes seront comparées aux résultats de la littérature, en considérant qu'elles peuvent être assimilées aux courbes de PTE.

Les ordres de grandeur des distances de diffusion volumique sont calculés à partir des coefficients de diffusion de la littérature dans le fer pur [MEH 90], pour certains couples temps-température étudiés par PTE. Dans le tableau III.2 sont présentées les distances de diffusion ainsi calculées, pour différents éléments d'alliage substitutionnels. Dans le cas du chrome, celles-ci sont équivalentes après 3 000 h à 300 °C, 10 h à 370 °C et 20 min à 420 °C, temps représentatifs des changements de pente observés sur les courbes de PTE de la figure III.1 *a* pour ces trois températures. Ce résultat confirme que le mécanisme attribué au changement de pente des courbes de PTE est dû à la diffusion du chrome, et débute à longueur de diffusion constante.

Le tableau III.2 indique aussi que d'après la littérature, la diffusion du nickel est plus lente que celle du chrome. Ce point est cohérent avec l'analyse SAT du lean duplex 2101 vieilli 3 050 h à 220 °C, qui a révélé une possible demixtion Fe-Cr tandis que les concentrations des autres éléments d'alliage étaient homogènes. La demixtion Fe-Cr a probablement débutée avant la formation des amas enrichis. Ce point nécessiterait cependant une analyse plus approfondie, compte tenu des faibles fluctuations de concentrations observées en SAT.

Enfin, la diffusion des atomes substitutionnels dans l'austénite, calculée dans le tableau III.2, montre que celle-ci est faible, même après 3 000 h à 420 °C, ce qui explique sa stabilité, vis-à-vis de la précipitation

TABLE III.2 – Estimations des distances de diffusion volumique $x \sim \sqrt{Dt}$ de différents éléments d’alliage, en nm. Les coefficients de diffusion proviennent de la littérature [MEH 90].

T (°C)	temps	phase	Distance de diffusion radiale x en nm				
			Cr	Ni	Mn	Cu	Al
300	3 000 h	α	0,36	0,16	0,91	0,07	1,8
370	10 h	α	0,36	0,18	0,76	0,10	1,4
420	20 min	α	0,36	0,19	0,67	0,12	1,2
420	3 000 h	α	34	18	63	11	110
420	3 000 h	γ	1,1	0,78	1,8	0,34	-

par exemple.

Zhou *et al* [ZHO 12] ont étudié la décomposition de la ferrite à 325 °C dans les aciers duplex 2507, 2205 et 2304. Les cinétiques de décomposition Fe-Cr de ces trois aciers duplex sont, de la plus rapide à la plus lente, dans le 2507, 2205 et 2304, soit de l’acier duplex le plus allié au moins allié. Les mesures de résilience présentées dans les travaux de Meyer *et al* [MEY 11] et effectuées sur différentes familles d’aciers duplex abondent dans ce sens (c.f. partie I.4.2.2). De façon similaire, l’acier lean duplex 2101 étant la nuance dont les teneurs en éléments d’alliage, et en particulier en nickel, sont les plus faibles, une cinétique de demixtion plus lente que dans les autres nuances est attendue.

D’un point de vue cinétique de demixtion Fe-Cr dans la ferrite, il peut être intéressant de comparer le couple temps-température à V équivalent, pour différents aciers austéno-ferritiques (c.f. tableau III.3). Zhou *et al* [ZHO 12] n’ayant pas présentés de paramètres V dans leur étude, une comparaison est effectuée avec les aciers CF3M et CF8M¹, de composition 65Fe-21Cr-10Ni-2,5Mo-1Si-0,8Mn avec environ 15 % de ferrite. Les paramètres V obtenus sur ces aciers sont respectivement $0,96 \pm 0,03$ après 1 000 h à 400 °C [HAM 12b] et $0,97 \pm 0,09$ après 2 500 h à 400 °C [DAN 00]. La cinétique de démixtion Fe-Cr de la ferrite du lean duplex 2101 est donc probablement plus lente que pour les aciers CF3M ou CF8M, étant donné que le paramètre V mesuré par analyses SAT

1. La principale différence entre ces deux nuances est la teneur en carbone, plus élevée dans le CF8M.

III. Vieillissement à des températures intermédiaires

TABLE III.3 – Données de SAT de la littérature, sur la décomposition de la ferrite et la formation de la phase G dans les aciers austéno-ferritiques CF8M et CF3M pour différents états de vieillissement, dont le paramètre V est proche de 1. λ est la distance moyenne entre deux phases α'_{Cr} , ϕ_p est le diamètre des particules de phase G et p/m^3 est leur densité, autrement dit le nombre de particules par m^3 .

Acier	État	V	λ (nm)	ϕ_p (nm)	p/m^3
CF8M [DAN 00]	2 500 h 400 °C	$0,97_{\pm 0,09}$	$17_{\pm 3}$	-	-
CF8M [DAN 00]	30 000 h 400 °C	$1,3_{\pm 0,1}$	$20_{\pm 3}$	10	$2,3 \cdot 10^{23}$
CF3M [PAR 11]	200 000 h 350 °C	$0,99_{\pm 0,06}$	$6,5_{\pm 0,6}$	$1,9_{\pm 0,2}$	$4 \cdot 10^{24}$
CF3M [HAM 12b]	1 000 h 400 °C	$0,96_{\pm 0,03}$	-	$3,5_{\pm 0,8}$	10^{23}
CF3M [HAM 12b]	3 000 h 400 °C	$1,1_{\pm 0,06}$	-	$5_{\pm 1}$	$8 \cdot 10^{22}$
lean duplex 2101	3 050 h 420 °C	$0,98_{\pm 0,02}$	-	$2_{\pm 1}$	-

est de $0,98 \pm 0,02$ après 3 050 h de vieillissement à 420 °C. Le ratio de phases dans un acier austéno-ferritique n'a pas d'effet significatif sur la décomposition de la ferrite [DAN 00]. De ce fait, ces différences sont probablement dues à la composition de la ferrite. Les teneurs en nickel du lean duplex 2101 sont inférieures à celles des aciers CF8M/CF3M, et inversement pour les teneurs en manganèse. Ces résultats sont donc cohérents avec ceux de Hedström *et al* [HED 13], qui ont montré que ces deux éléments accélèrent la cinétique de décomposition de la ferrite, mais qu'à teneur équivalente, l'effet du manganèse est moindre que celui du nickel.

Le même raisonnement peut être appliqué à la cinétique de formation des amas enrichis, observés dans la ferrite du lean duplex 2101 vieilli 3 050 h à 420 °C. Zhou *et al* [ZHO 12] ont observé par SAT des amas Ni-Mn-Si-Cu dans un duplex 25.10.4L contenant 10 % de nickel et 4 % de molybdène, après 3 000 h à 325 °C. Hamaoka *et al* [HAM 12b, HAM 12a] ont clairement identifié des particules de phase G de 3,5–5 nm, par MET et par SAT sur un acier CF3M, pour des états de vieillissement et de décomposition similaires à ceux du lean duplex 2101 (c.f. tableau III.3). Les cinétiques de formation d'amas enrichis ou de particules de phase G sont donc plus rapides pour ces deux aciers austéno-ferritiques que pour le lean duplex 2101. Ce résultat peut être attribué au fait que le lean duplex 2101 est moins allié que les aciers CF3M et 25.10.4L, en particulier

en nickel, élément connu pour augmenter les fractions volumiques de phase G [DAN 92b]. En considérant que le mécanisme de formation de la phase G est régi par la décomposition de la ferrite (c.f. partie I.4.2.2), le retard de la formation de la phase G peut aussi être assimilé au retard de la décomposition de la ferrite.

Hamaoka *et al* [HAM 12b, HAM 12a] ont aussi montré, en comparant des analyses SAT et MET, que toutes les particules de phase G observées en SAT ne sont pas observées par MET, mais que certaines particules conservent la structure c.c. de la matrice. Les amas enrichis observés dans la ferrite du lean duplex 2101 sont donc probablement des précurseurs de la phase G, dont la taille moyenne n'est pas encore assez importante pour avoir une structure propre, à cause de la cinétique de formation plus lente dans le lean duplex 2101. En considérant cette hypothèse valide, l'importance du nickel sur la formation de la phase G est soulignée dans cette étude, car le facteur d'enrichissement de cet élément dans les amas par rapport à la matrice est très important ($\times 20$, c.f. figure III.6).

Compte tenu des résultats, il n'est pas possible de déterminer le mécanisme de formation des amas dans le lean duplex 2101. Cependant les fortes teneurs en manganèse mesurées dans les amas accréditent l'hypothèse que la phase G se forme à partir de l'ensemble des éléments, autres que le fer et le chrome, rejetés par les phases α'_{Cr} et α [MAT 97, DAN 00]. Il est cependant possible que la formation de ces amas ne se s'effectue pas de manière homogène. L'aluminium, dont les cinétiques de diffusion sont plus élevées [MEH 90] ou le cuivre, dont la solubilité dans le fer est faible [DUR 03, PER 05], ont pu former des amas primaires sur lesquels se sont co-agglomérés les autres éléments [THU 12, CAP 12, STI 98, MUR 99, Hä 04].

Les cinétiques de vieillissement suivies par PTE ne permettent pas de différencier la formation de la phase G de la demixtion Fe-Cr (c.f. figure III.2). L'énergie d'activation mesurée à partir de l'évolution de PTE E_2 , induite par la combinaison de ces deux mécanismes, est approximativement de $175 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est cohérente avec les énergies d'activation mesurées par Meyer *et al* [MEY 11] via des essais de résilience. Ils obtiennent des énergies d'activation variant de 200 kJ.mol^{-1} pour les aciers superduplex (2507) à 150 kJ.mol^{-1} pour des aciers lean duplex (2202). De plus, ils proposent un modèle basé sur la composition (c.f. équation I.11), pour lequel une énergie d'activation de 192 kJ.mol^{-1}

est obtenue pour le lean duplex 2101, en considérant que la teneur en azote est nulle, compte tenu de la faible solubilité de cet élément dans la ferrite δ à des températures inférieures à 500 °C.

L'énergie d'activation mesurée pour l'évolution de PTE E_2 est cependant moins cohérente avec les énergies d'activation de la décomposition spinodale reportées dans la littérature, d'environ 230–240 kJ.mol⁻¹ [DAN 00, PAR 11]. Celle-ci est généralement associée à l'ordre de grandeur de la diffusion volumique du chrome (250,8 kJ.mol⁻¹ [MEH 90]). Comme expliqué précédemment, ceci est probablement lié au fait que l'évolution de PTE E_2 est due à l'effet combiné de la démixtion Fe-Cr et de la formation d'amas enrichis. L'énergie d'activation de ce dernier mécanisme n'est pas identifiée dans la littérature, bien qu'un auteur évoque 140 ± 60 kJ.mol⁻¹ [LEA 92] pour la précipitation de la phase G. Danoix *et al* [DAN 00] reportent cependant que pour un même état de décomposition, c'est-à-dire à V équivalent, l'intensité de la précipitation de la phase G augmente avec la température. De manière similaire, Hamaoka *et al* [HAM 12b] observent une densité volumique de particules de phase G plus élevée aux températures les plus basses. Ce type de précipitation peut probablement expliquer que la pente de l'évolution de PTE E_2 est plus forte à 370 °C qu'à 420 °C (c.f. figure III.1 a). L'énergie d'activation de 175 ± 15 kJ.mol⁻¹ calculée avec l'équivalence temps-température pour l'évolution de PTE E_2 (c.f. figure III.1) est donc un combiné des deux mécanismes, ayant deux énergies d'activation différentes, et qui ne sont pas au même état d'avancement suivant la température. Rigoureusement, l'équivalence temps-température calculée pour l'évolution de PTE E_2 sur la figure III.1 n'est donc pas justifiée.

Un dernier point non abordé jusqu'à présent dans ce chapitre est le mécanisme de décomposition de la ferrite, observée à 420 °C. La morphologie des phases α'_{Cr} et α semble interconnectée (c.f. figure III.3 b) et compte tenu de la température, des teneurs en chrome de la ferrite de l'état initial et des données de la littérature [DAN 00, HAM 12b], le mécanisme de démixtion Fe-Cr est probablement spinodal. Rigoureusement, une étude cinétique est cependant nécessaire pour valider cette hypothèse, qui doit respecter une évolution en $\phi(t) \sim t^a$ avec un exposant a compris entre 0,15 et 0,2 (c.f. partie I.4.2.2).

Dans le cadre de cette étude, aucune étude microstructurale n'a été réalisée pour comprendre l'évolution de PTE E_3 . La température étant

plus élevée, il est possible que le mécanisme de demixtion Fe-Cr soit différent de celui à 420 °C. Dans ce cas, le PTE permettrait d'observer indirectement le changement de mécanisme de décomposition, peut être de spinodal à germination et croissance. Il est aussi possible que E_2 et E_3 soient imputables aux mêmes mécanismes, qui à 470 °C ne seraient plus contrôlés par la diffusion, mais par la force motrice. La courbe de fragilisation du lean duplex 2101 présentée dans le chapitre bibliographique accreditte cette hypothèse, en considérant qu'à 470 °C le nez de fragilisation est dépassé (c.f. figure I.9). Mais elle ne semble cependant pas cohérente avec l'augmentation de dureté, mesurée pour des temps de vieillissement plus court à 470 °C (c.f. figure III.1 b).

Le mécanisme induisant l'évolution de PTE E_2 , observée lors du vieillissement du lean duplex 2101 à 370–420 °C, est un effet combiné de la décomposition de la ferrite δ et de la formation d'amas Ni-Mn-Si-Al-Cu. Par comparaison avec la littérature, les cinétiques de ces deux mécanismes semblent relativement lentes comparées à celles des aciers austéno-ferritique plus alliés. Les effets de ces deux mécanismes ne peuvent cependant pas être décorrélés sur les courbes de PTE, et l'énergie d'activation résultante est donc la contribution de celles de ces deux mécanismes.

Conclusion

Aux températures intermédiaires, la ferrite δ de l'acier lean duplex 2101 est sensible à la demixtion Fe-Cr et à la formation d'amas Ni-Mn-Si-Al-Cu, aux interfaces α'_{Cr}/α . Après 3 050 h à 420 °C, ces amas ont un diamètre moyen d'environ 2 nm et leurs teneurs en nickel sont jusqu'à 20 fois supérieures à celle de la matrice, tandis que les teneurs en manganèse sont supérieures à 20 %_{at}. Ces amas enrichis n'ont cependant pas été détectés en MET, probablement à cause de leur petite taille. Néanmoins, leur composition chimique permet d'avancer que ce sont des précurseurs de la phase G d'après la littérature. Une possible décomposition de la ferrite a été observée dès 3 050 h à 220 °C, mais des analyses plus approfondies sont nécessaires pour confirmer ce résultat. Une autre technique, telle que la spectroscopie Mössbauer, plus sensible aux premiers stades

de la décomposition spinodale que la SAT [DAN 00, LEM 98] serait peut être appropriée. La SAT a aussi montré que les éléments substitutionnels dans l'austénite sont stables même après 3 050 h à 420 °C.

Les cinétiques d'évolutions microstructurales de l'acier lean duplex 2101 ont été suivies lors du vieillissement par mesures de PTE. A des températures comprises entre 150 °C à 300 °C une augmentation E_1 du PTE a été mesurée. Compte tenu du fait que le carbone, l'azote et les dislocations ont un effet négatif sur le PTE du fer (c.f. partie II.1.2.1), cette augmentation E_1 est probablement due à des phénomènes de ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations, et éventuellement à une légère restauration. Aucune de ces évolutions microstructurales n'ont été observées par SAT car cette technique est très locale, au contraire de la mesure de PTE qui est globale. Un volume SAT réalisé au niveau d'un joint de phases permettrait cependant de confirmer ces hypothèses.

Le PTE est aussi fortement sensible à la demixtion Fe-Cr et à la formation des amas Ni-Mn-Si-Al-Cu, mais l'effet relatif de ces deux mécanismes sur le PTE n'a cependant pas pu être déterminé. Un nombre plus important d'états analysés permettrait peut être de corrélérer les grandeurs caractéristiques de SAT aux mesures de PTE, et de déterminer ainsi l'énergie d'activation de la phase G.

CHAPITRE IV

Vieillissement à « haute » température : 690 °C

Dans le cadre de cette étude, l'influence d'un maintien prolongé à hautes températures sur la microstructure d'un acier lean duplex 2101 est étudiée, afin de comprendre les mécanismes de précipitation et de transformation de phases qui peuvent se produire lors du vieillissement. Comme décrit dans la partie I.5, le vieillissement à hautes températures a jusqu'à présent été principalement étudié pour des temps courts, lors desquels se forment des précipités qui entraînent une fragilisation du matériau dès quelques minutes de vieillissement [LIL 08b, ZHA 09, ZHA 10, FAN 10]. Cependant peu d'informations sont disponibles sur la stabilité de la microstructure du lean duplex 2101 lors de vieillissements prolongés.

Dans ce chapitre, le vieillissement a été étudié de quelques minutes à plusieurs milliers d'heures à 690 °C, car cette température est comprise au niveau du nez de fragilisation du lean duplex 2101 [ZHA 09]. Dans une première partie sont décrites les cinétiques de vieillissement obtenues par mesures de PTE et de dureté. La deuxième partie est dédiée à la caractérisation microstructurale effectuée par MET, nano-tomographie FIB, MEB ou EBSD, en fonction des informations recherchées, tandis que dans la troisième partie sont décrits les mécanismes se produisant aux trois types d'interfaces, soit γ/δ , δ/δ et γ/γ . Les résultats de ces trois parties sont combinés et confrontés dans une quatrième partie, afin de donner une vue d'ensemble des mécanismes microstructuraux se produisant lors du vieillissement du lean duplex 2101, et leurs effets respectifs sur le PTE.

Sommaire

IV.1 Cinétiques de vieillissement suivies par mesures de PTE et de dureté.	107
IV.2 Caractérisation microstructurale	108
IV.2.1 Morphologie et évolution des phases.	109
IV.2.2 Evolution de la précipitation.	113
IV.2.2.1 Nature et composition des précipités.	113
IV.2.2.2 Morphologie des précipités	115
IV.2.2.3 Relations d'orientation matrice/précipités	122
IV.2.2.4 Taille et fraction des précipités.	127
IV.3 Mécanismes microstructuraux	131
IV.3.1 Joints de phases γ/δ	133
IV.3.2 Joints de grains δ/δ	140
IV.3.3 Joints de grains γ/γ et précipitation dans γ	143
IV.4 Evolution microstructural globale et influence sur le PTE	149
Conclusion	157

IV.1 Cinétiques de vieillissement suivies par mesures de PTE et de dureté.

Lors du vieillissement isotherme du lean duplex 2101 à 690 °C, les évolutions du PTE et de la dureté ont été suivies de 15 min à 3 600 h et sont représentées sur la figure IV.1 en fonction du logarithme du temps. Les cinétiques de PTE ont été suivies pour deux échantillons différents (c.f. courbes PTE (1) et PTE (2)), ayant subi les mêmes traitements thermiques et les deux courbes correspondantes montrent que les mesures sont parfaitement reproductibles.

Jusqu'à 30 h de vieillissement, la dureté est quasiment constante tandis que différentes évolutions de PTE sont observées. Une première diminution du PTE m_0 est observée après 7 min de vieillissement à 690 °C, suivie d'une augmentation m_1 jusqu'à 2–4 h. Pour des temps de vieillissement plus longs, une importante chute du PTE m_2 est mesurée de 8 h à 128 h, alors que la dureté augmente à partir de 32–64 h jusqu'à 512 h, dernière mesure de dureté réalisée. Enfin, une brutale remontée du PTE m_3 est observée pour des temps de vieillissement de 256 h environ à 3 600 h, dernière mesure de PTE effectuée.

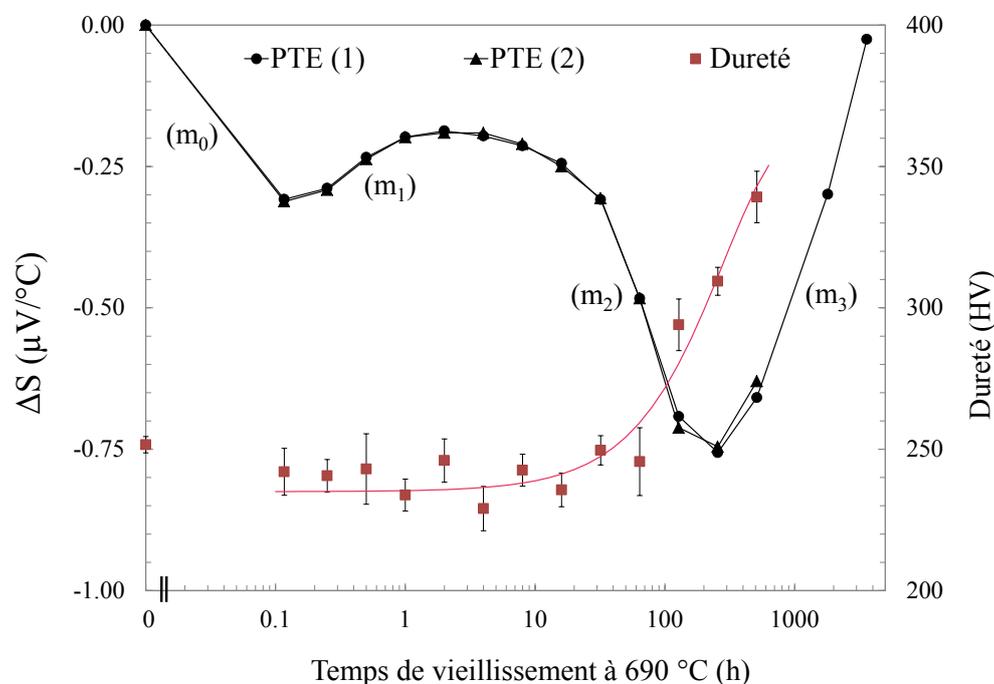


FIGURE IV.1 – Cinétiques de vieillissement isothermes à 690 °C, suivies par mesures de PTE et de dureté.

Comme expliqué dans la partie II.1.2.1, le PTE est très sensible aux évolutions de la microstructure, et chaque inflexion de la courbe de PTE peut être attribuée à un changement du mécanisme microstructural dont l'effet prédomine sur le PTE de l'échantillon. Au minimum quatre mécanismes différents sont ainsi mis en évidence par la courbe de PTE de la figure IV.1, et un par la courbe de dureté. Il est fort probable que le mécanisme entraînant la diminution de PTE m_2 soit à l'origine de l'augmentation de la dureté. Enfin l'augmentation de PTE m_3 semble continuer au-delà de 3 600 h, traduisant le fait que le mécanisme associé est encore en progression et que le lean duplex 2101 n'a pas atteint un état d'équilibre.

Afin de caractériser les différentes transformations microstructurales, des états de vieillissement particuliers ont été préparés pour des observations de microscopie, choisis à partir des évolutions du PTE observées. Des échantillons de lean duplex 2101 ont été vieillis 15 min, 2 h et 10 h à 690 °C pour comprendre l'évolution du PTE m_1 , 24 h et 120 h pour déterminer le mécanisme qui entraîne la chute de PTE m_2 et enfin 350 h et 3 300 h pour observer les changements microstructuraux engendrant l'augmentation du PTE m_3

Les mesures de PTE effectuées de quelques minutes à 3 600 h de vieillissement à 690 °C ont révélé quatre évolutions de PTE majeures, probablement imputables à quatre différents mécanismes microstructuraux. Après 3 600 h de vieillissement, la courbe de PTE montre aussi que les transformations microstructurales se poursuivent.

IV.2 Caractérisation microstructurale

Lors du vieillissement du lean duplex 2101 à 690 °C, différents phénomènes de précipitation et de transformation de phases ont été observés. Les cinétiques de précipitation sont les plus rapides et dès 15 min de vieillissement, des précipités sont observés aux interfaces γ/δ et δ/δ . Dans cette partie, la chronologie n'est pas respectée et les transformations de phases sont décrites en premier et dans un second temps seulement est décrite l'évolution de la précipitation.

IV.2.1 Morphologie et évolution des phases.

L'évolution de la morphologie des phases et la formation de phases secondaires peuvent être observées sur la figure IV.2, sur laquelle sont représentées les cartes EBSD des différents états vieillis. Le premier changement observé en EBSD est la croissance de l'austénite γ dans la ferrite δ aux joints de phases, appelée par la suite austénite secondaire γ_2 [NIL 92]. Celle-ci est clairement visible sur la carte EBSD de l'état vieilli 10 h (c.f. encadré γ_2 sur la figure IV.2 b) pour lequel les interfaces γ/δ ne sont plus rectilignes comme sur l'état non-vieilli (c.f. figure IV.2 a) mais sont festonnées. De petits grains de martensite, indexés comme de la ferrite (c.f. partie II.1.1.2) sont aussi observés aux joints de phases γ/δ , comme montré dans l'encadré α'_2 sur la figure IV.2 b. Cette martensite provient de la transformation de γ_2 , dont le mécanisme de formation est expliqué dans la partie IV.3.1, et sera notée α'_2 par la suite.

Après 24 h de vieillissement, quelques îlots de phase σ de l'ordre du μm sont repérés aux interfaces γ/δ ou α'_2/δ (c.f. figure IV.2 c). Des îlots de phase σ de plus faibles dimensions sont aussi détectés aux interfaces δ/δ . Cet intermétallique n'a pas été observé sur l'état de vieillissement 10 h, même en MET. Les relations d'orientation (R.O.) entre la phase σ et la matrice ont été étudiées par EBSD. Aux joints de phase γ/δ , la phase σ est en R.O. de Nanno avec l'austénite γ , décrite par l'équation IV.1 et aux joints de grains δ/δ , la R.O. entre la phase σ et un des deux grains de ferrite δ est décrite par l'équation IV.2. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Chen *et al* [CHE 01] sur un acier duplex 2205.

$$(001)_\sigma \parallel (111)_\gamma \text{ et } [110]_\sigma \parallel [\bar{1}01]_\gamma \quad (\text{IV.1})$$

$$(\bar{3}\bar{1}\bar{2})_\sigma \parallel (211)_\delta \text{ et } [\bar{1}\bar{1}2]_\sigma \parallel [\bar{1}\bar{1}3]_\delta \quad (\text{IV.2})$$

Pour des temps de vieillissement plus importants, les îlots de phase σ sont entrelacés à des îlots de lattes de martensite α'_2 , comme montré après 120 h de vieillissement sur figure IV.2 d. Ces deux phases entremêlées semblent croître dans la ferrite δ , à partir des joints de phase γ/δ et des joints de grains δ/δ , comme le laisse supposer le front de phases δ et γ_2 commun (c.f. flèches noires dans encadrés). Sur le même état de vieillissement, un début de transformation de l'austénite primaire γ en martensite est aussi observé aux interfaces γ/γ . Cette martensite est

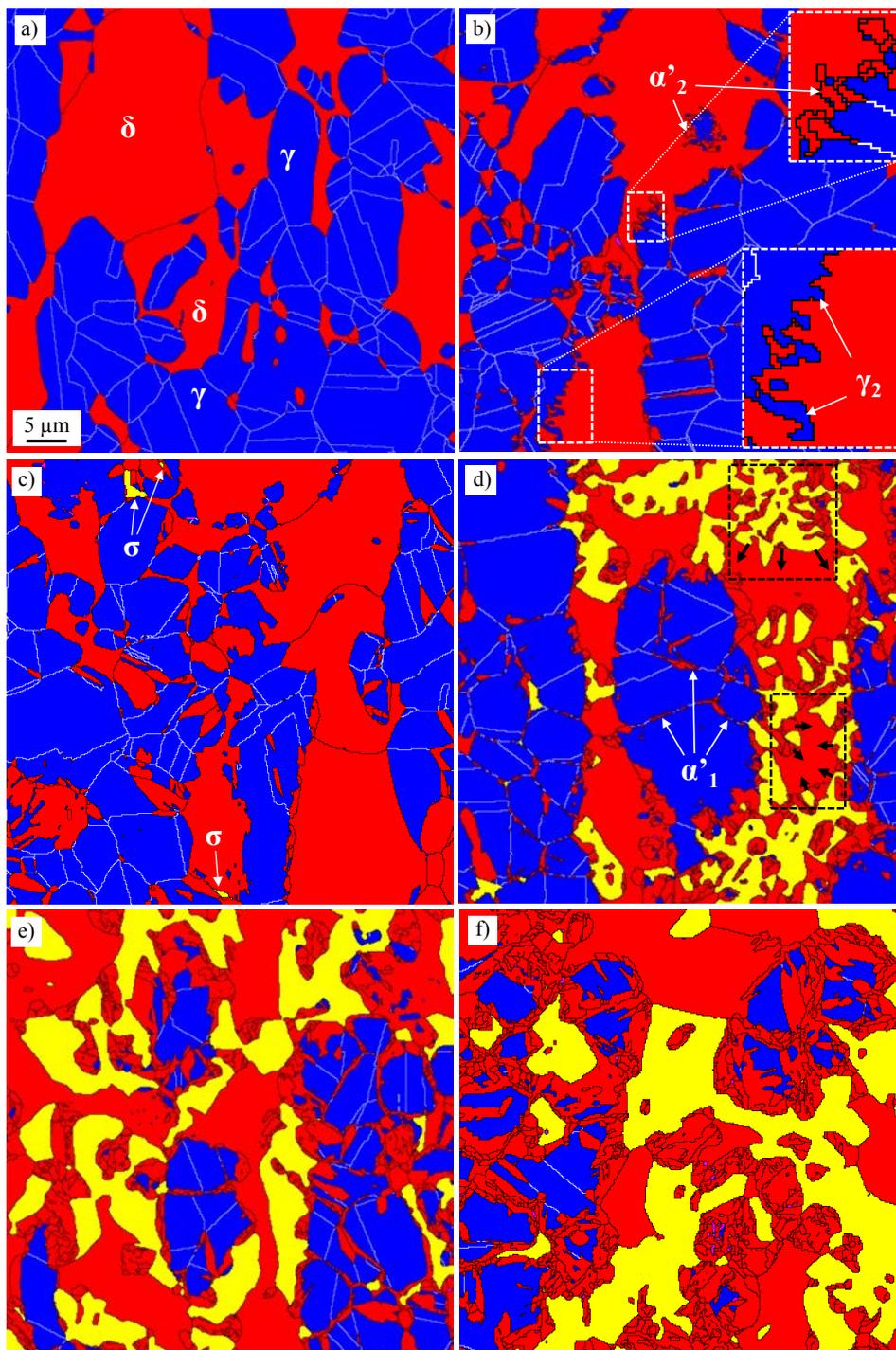


FIGURE IV.2 – Cartes EBSD de phases représentant la microstructure du lean duplex 2101 après trempe, pour différents temps de vieillissement à 690 °C ; a) non-vieilli, b) 10 h, c) 24 h, d) 120 h, e) 350 h et f) 3 300 h (Cartes de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, ferrite δ et martensite α' en rouge, austénite γ en bleu et phase σ en jaune). Des cartes EBSD de plus grandes dimensions sont présentées dans l'annexe D pour les états 24 h, 120 h et 3 300 h.

notée α'_1 . Elle est différenciée de la martensite α'_2 car l'une provient de la ferrite δ transformée en austénite γ_2 , et l'autre de l'austénite γ primaire.

La figure IV.3 indique les fractions de phases mesurées expérimentalement sur les différents états vieillis du lean duplex 2101 à 690 °C. La fraction de martensite mesurée représente les deux types de martensite, soit la somme des fractions de α'_1 et α'_2 .

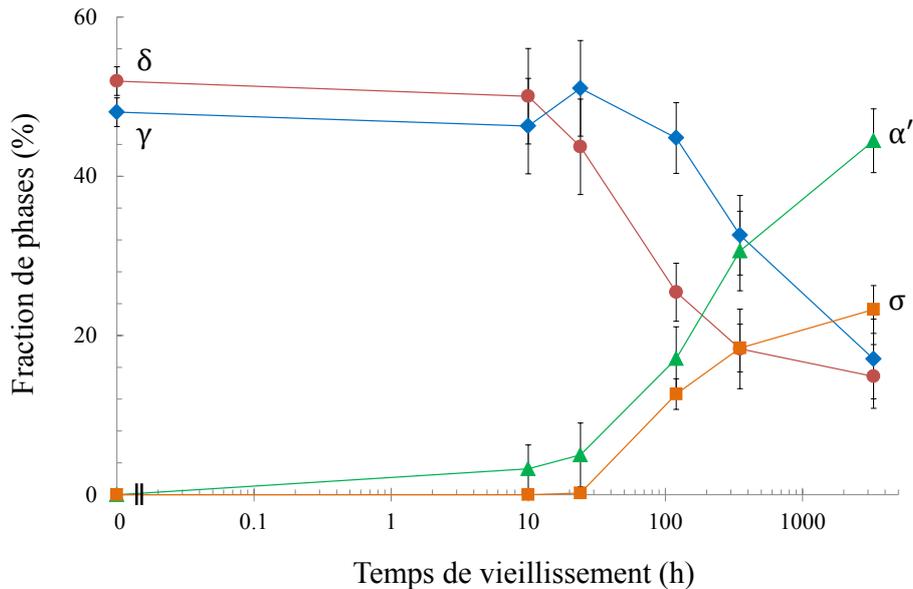


FIGURE IV.3 – Evolution des fractions de phases du lean duplex 2101 en fonction du temps de vieillissement à 690 °C, mesurées par EBSD et analyse d'images (c.f. partie II.1.1.2).

Sur les états vieillis 120 h, 350 h et 3 300 h (c.f. figure IV.2 *d*, *e* et *f*), l'augmentation de la fraction de martensite α' au détriment de la fraction d'austénite γ est évidente tandis que la fraction de ferrite δ restante varie plus faiblement (c.f. figure IV.3). Cela implique que la fraction de martensite α'_2 se stabilise pour des temps de vieillissement supérieurs à 120 h. Parallèlement les îlots de phase σ sont de taille de plus en plus importante et sont moins entrecoupés de martensite α'_2 car la phase σ subit probablement un mécanisme de coalescence. La microstructure de l'état étudié le plus vieilli, après 3 300 h à 690 °C, est finalement composée de 17 % d'austénite γ , et 15 % de ferrite δ , 23 % de phase σ et 44 % de martensite.

Les compositions en éléments substitutionnels des différentes phases, mesurées par EDS MEB et MET sur l'état 690 °C 3 300 h, sont présentées

IV. Vieillissement à haute température : 690 °C

TABLE IV.1 – Compositions chimiques moyennes en éléments substitutionnels des phases δ , γ , α'_1 , α'_2 et σ du lean duplex 2101 après 3 300 h de vieillissement à 690 °C, mesurées en MET et MEB par EDS. Comparaison avec les compositions de la ferrite δ et de l'austénite γ de l'état non-vieilli, précédemment présentées dans le tableau II.3 (en %_{at}).

	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Fe
δ_{3300h}	20,9 ± 0,6	0,6 ± 0,1	3,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,06 ± 0,08	73 ± 1
γ_{3300h}	21,3 ± 0,7	1,7 ± 0,1	5,5 ± 0,3	1,3 ± 0,2	0,06 ± 0,07	68 ± 1
α'_1_{3300h}	18,8 ± 1,3	1,8 ± 0,2	5,6 ± 0,2	1,1 ± 0,2	0,07 ± 0,06	71 ± 2
α'_2_{3300h}	16,7 ± 0,6	2,1 ± 0,3	5,6 ± 0,4	1,5 ± 0,3	0,02 ± 0,04	73 ± 2
σ_{3300h}	33 ± 1	0,6 ± 0,2	5,0 ± 0,2	2,6 ± 0,2	0,6 ± 0,3	56 ± 1
δ_{NV}	24,0 ± 0,2	1,16 ± 0,03	4,7 ± 0,1	1,47 ± 0,02	0,20 ± 0,02	67,9 ± 0,2
γ_{NV}	21,6 ± 0,3	1,7 ± 0,07	5,3 ± 0,1	1,21 ± 0,03	0,14 ± 0,02	68,4 ± 0,3

dans le tableau IV.1. Ces résultats sont cohérents avec les effets α -gène, γ -gène et σ -gène des différents éléments d'alliages (c.f. parties I.3.1 et I.4.1). La phase σ est enrichie en chrome, en molybdène et plus légèrement en silicium par rapport à la ferrite δ dont elle est issue. Comparé à la ferrite δ de l'état non-vieilli, la ferrite δ de l'état vieilli 3 300 h est appauvrie de 3 %_{at} en chrome, mais aussi de 0,6 %_{at} en nickel, de 1,3 %_{at} en manganèse et de 0,1–0,2 %_{at} en molybdène. Au contraire, la composition de l'austénite γ est stable par rapport à celle de l'alliage de base, même pour des vieillissements à 690 °C prolongés. Enfin, les deux types de martensite sont pauvres en chrome comparé aux autres phases, en particulier la martensite α'_2 . En effet, la martensite α'_2 est appauvrie de 7 %_{at} en chrome et de 0,2 %_{at} en molybdène par rapport à la ferrite δ de l'état non-vieilli dont elle est issue. Elle est cependant 1 %_{at} plus riche en nickel et en manganèse. La martensite α'_1 a une composition similaire à sa phase mère, l'austénite γ , excepté pour les teneurs en chrome qui sont environ 2–4 %_{at} plus faibles. Ces résultats montrent que le chrome, et dans une moindre mesure le nickel, le manganèse et le molybdène, subissent des phénomènes de diffusion, principalement dans la ferrite δ , qui peuvent expliquer les transformations de phases observées.

Lors du vieillissement à 690 °C, la croissance de l'austénite γ_2 dans la ferrite δ précède la formation de phase σ , observée après 24 h aux interfaces γ/δ et δ/δ . La présence de martensite α'_2 aux joints de phases γ/δ est aussi notée. Après 120 h, une importante fraction de ferrite δ transformée en phases σ et α'_2 est observée, ainsi qu'un début de transformation de l'austénite primaire γ en martensite α'_1 , dont la fraction augmente fortement jusqu'à 3 300 h. L'appauvrissement en Cr de α'_2 et α'_1 , et l'enrichissement en Mn et Ni de α'_2 par rapport à leurs phases mères respectives laisse augurer la nature diffusive des mécanismes de transformation de phases.

IV.2.2 Evolution de la précipitation.

Simultanément aux transformations de phases décrites dans la partie précédente, différents phénomènes de précipitation sont observés lors du vieillissement du lean duplex 2101 à 690 °C. La nature et la localisation de la précipitation sera décrite dans un premier temps, avant de se focaliser sur la morphologie des précipités, étudiée en particulier par des analyses de nano-tomographie FIB. Les différentes relations d'orientation entre ceux-ci et les phases de la matrice seront ensuite présentées. Enfin, l'évolution de la taille et des fractions volumiques de précipités sera étudiée.

IV.2.2.1 Nature et composition des précipités.

Dès quelques minutes de vieillissement à 690 °C, des précipités dont la taille est de l'ordre de la centaine de nanomètres sont présents aux interfaces. L'observation d'une réplique préparée à partir d'un échantillon de lean duplex 2101 vieilli 15 min, montre en effet que les interfaces γ/δ et δ/δ sont recouvertes de précipités (c.f. figure IV.4 a). A l'interface γ/δ , la croissance de l'austénite secondaire γ_2 dans la ferrite δ s'effectue conjointement à la croissance des précipités (c.f figure IV.4 b). Le front du joint de phases forme des festons plus ou moins délimités par les précipités.

De la MET-HR et des analyses de MET-EDS, réalisées sur les répliques de carbone de l'état vieilli 15 min, revèlent que la cristallogra-

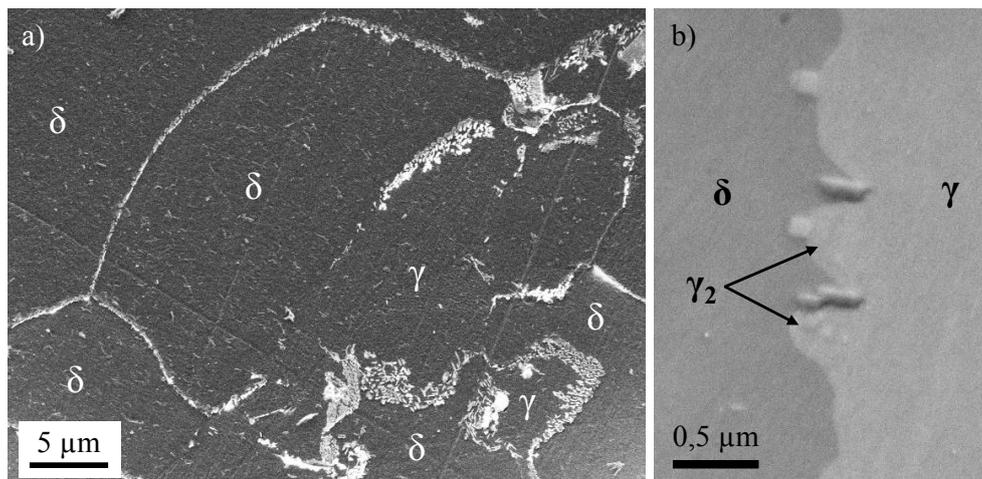


FIGURE IV.4 – Micrographies MEB-SE de l'acier lean duplex 2101 vieilli 15 min à 690 °C : a) Précipités présents le long des interfaces γ/δ et δ/δ , extraits sur une réplique de carbone ; b) Croissance de l'austénite secondaire γ_2 dans la ferrite δ , conjointement à celle des précipités.

phie et la composition des précipités correspondent à des nitrures de type M_2N et à des carbures de type $M_{23}C_6$, en cohérence avec les résultats présentés dans la littérature sur le vieillissement du lean duplex 2101 [LIL 08b, ZHA 09]. Les $M_{23}C_6$ ont été uniquement observés aux joints de phases γ/δ et les M_2N aux interfaces γ/δ et δ/δ .

Les nitrures sont riches en chrome, et leur composition, mesurée sur une vingtaine de précipités est approximativement de type $(Cr_{94}Fe_2Mn_2V_2)_2N$. La stoechiométrie des M_2N n'a cependant pas été vérifiée, compte tenu de la difficulté à quantifier les éléments légers en MET-EDS (c.f. partie II.1.1.3). De plus, le carbone est connu pour être légèrement soluble dans les nitrures de type M_2N [LEE 04] mais cet élément n'a pas pu être détecté dans les nitrures puisque les analyses sont effectuées sur des répliques de carbone. Enfin, aucune différence de composition n'a été mesurée entre les nitrures aux interfaces γ/δ et aux interfaces δ/δ . Les nitrures seront simplement désignés comme Cr_2N par la suite.

Les carbures sont aussi riches en chrome mais ont une composition plus mixte, de type $(Cr_{69}Fe_{25}Mn_6)_{23}C_6$ et seront donc désignés comme $M_{23}C_6$ dans ce manuscrit. Pour les mêmes raisons que pour les nitrures, les teneurs en carbone des $M_{23}C_6$ n'ont pas pu être mesurées. Aucun pic d'azote n'a été détecté lors des analyses MET-EDS sur les $M_{23}C_6$, en

accord avec la littérature [BER 13, SOU 01].

Pour des temps de vieillissement plus importants, des précipités se forment aussi aux joints de grains γ/γ . Ceux-ci sont observés à partir de 10 h de vieillissement, et sont indexés comme des Cr_2N sur des états plus vieillis. Enfin, après 3 300 h de vieillissement à 690 °C, des Cr_2N intragranulaires sont aussi observés aux joints de macles γ/γ et dans l'austénite γ (c.f. annexe D.4).

La précipitation lors du vieillissement à 690 °C a été observée et s'est donc produite dans l'ordre suivant : sur les interfaces γ/δ et δ/δ après 15 min, sur les joints de grains γ/γ après 10 h et enfin sur les joints de macles γ/γ et intragranulairement dans l'austénite γ après 3 300 h. Des Cr_2N ont été reportés sur tous ces sites de nucléation, et simultanément des M_{23}C_6 mixtes contenant approximativement 55 %_{at} de chrome ont uniquement été détectés aux joints de phases γ/δ .

IV.2.2.2 Morphologie et répartition des précipités intergranulaires.

Les morphologies des précipités après 15 min de vieillissement à 690 °C ont été étudiées par MET, sur des répliques, et par nanotomographie FIB (FIB-nt). Afin de suivre l'évolution de la morphologie des précipités, un autre volume FIB a été réalisé, sur l'état vieilli 10 h.

Aux interfaces γ/δ , l'image MET-HAADF de la figure IV.5 *a* montre que les Cr_2N ont une forme de bâtonnets, tandis que les M_{23}C_6 ont une morphologie triangulaire très caractéristique, décrite et observée par Hong *et al* [HON 01] sur des aciers inoxydables austénitiques. Aux interfaces δ/δ , les Cr_2N ont aussi une forme de bâtonnets comme à l'interface γ/δ (c.f. figure IV.5 *b*).

Afin de compléter ces résultats de MET, des analyses FIB-nt ont été réalisées. Dans la partie II.1.1.4 nous avons montré que les précipités apparaissent plus sombres que la matrice, et qu'il est possible de les extraire dans le volume à partir d'un seuillage de contraste. Mais les images MEB-SE acquises lors des analyses FIB-nt montrent aussi une légère différence de contraste entre les M_{23}C_6 et les Cr_2N . Ce résultat est présenté sur la figure IV.6 *a*, où les Cr_2N apparaissent légèrement plus sombres que les M_{23}C_6 . Le fait que cette différence de contraste

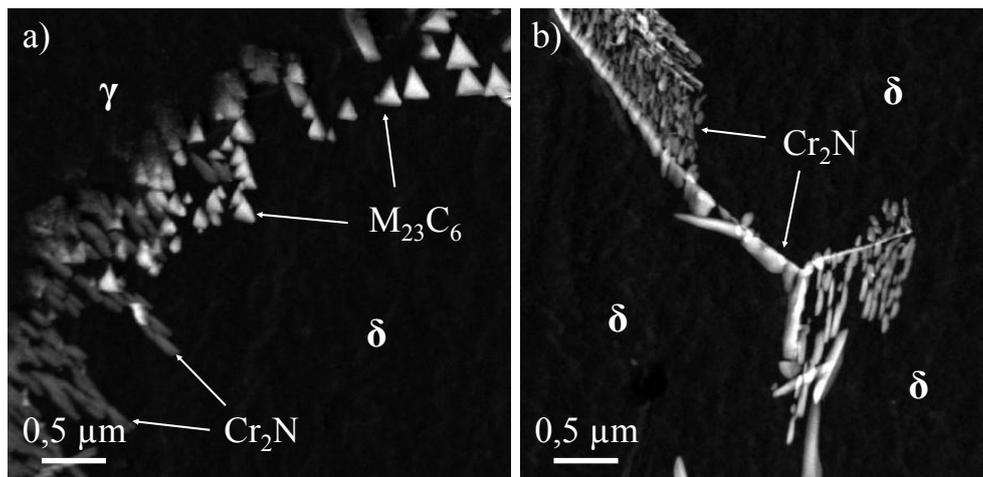


FIGURE IV.5 – Images de MET-HAADF de la réplique de carbone réalisées sur l'acier lean duplex 2101 vieilli 15 min à 690 °C, respectivement aux interfaces δ/δ en *a* et γ/δ en *b*.

soit significative et représentative du type de précipités est confirmée par leur morphologie, comme le montre la figure IV.6 *b*, sur laquelle les morphologies respectives des $M_{23}C_6$ et des Cr_2N observées par MET sont clairement identifiées. La différence de contraste entre les $M_{23}C_6$ et les Cr_2N observée sur les images MEB SE lors des analyses FIB-nt provient probablement de la préparation de surface par abrasion ionique. Sur les images en mode SE et BSE acquises dans le MEB sur un échantillon ayant subi une préparation de surface classique (c.f. partie II.1.1.2), aucune différence de contraste n'a été observée entre les Cr_2N et les $M_{23}C_6$. Une autre possibilité est que cette différence provienne du détecteur SE In-Lens utilisé en FIB-nt pour l'acquisition des images MEB.

Il est donc possible de seuilier et d'extraire séparément les $M_{23}C_6$ et les Cr_2N dans les volumes FIB. La figure IV.7 *a* est une représentation du volume reconstruit, réalisé dans un échantillon de lean duplex 2101 vieilli 15 min à 690 °C et la figure IV.7 *b* montre les précipités extraits de la matrice dans le volume. Ceux-ci ont clairement germé et crû sur les joints de grains et de phases. La nature de ces interfaces peut aussi être déterminée à partir des grains adjacents et des précipités qu'elles contiennent. En effet, les grains de ferrite δ sont gros, bien délimités et ont un contraste assez homogène, tandis que l'austénite γ a un contraste chamarré, probablement dû à une transformation martensitique qui se produit lors de l'abrasion ionique (c.f. annexe E.1).

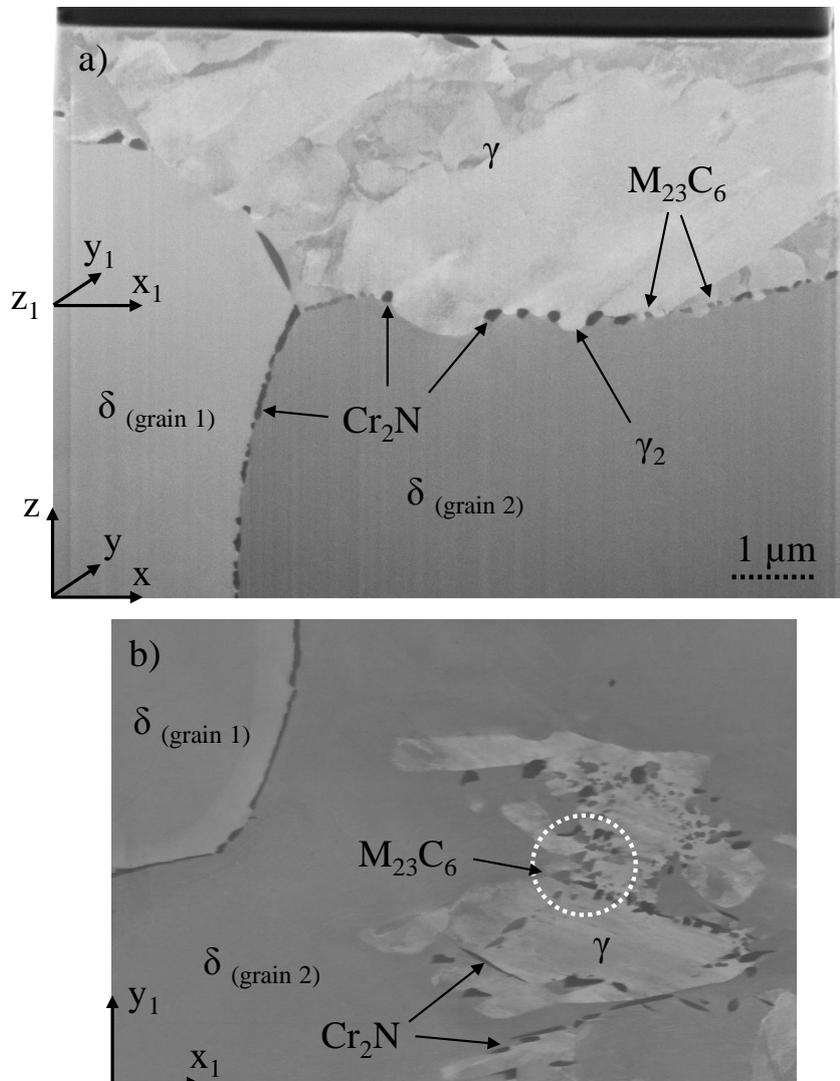


FIGURE IV.6 – Images MEB-SE In-Lens d'un des volumes FIB : a) est une image de la « pile » ayant servi à reconstruire le volume FIB (image n°45, plan x-z) et b) est une coupe du volume reconstruit en z_1 , parallèle au plan x-y (Volume réalisé dans un échantillon de lean duplex 2101 vieilli 10 h à 690 °C).

Les résultats obtenus sont en accord avec les observations MET. Au niveau des joints de phases γ/δ se trouvent des $M_{23}C_6$ (représentés en vert sur la figure IV.7) et des Cr_2N (en rouge). Sur les interfaces δ/δ , seuls des Cr_2N sont observés (en orange) et aucun précipité intragranulaire, ou aux joints de grains γ/γ , n'a été observé sur le volume FIB 15 min. Les joints de grains γ/γ sont d'ailleurs difficilement identifiables, compte tenu de l'hétérogénéité des contrastes de l'austénite γ .

Les Cr_2N aux interfaces δ/δ , représentés dans le volume de la figure IV.7 *c*, sont répartis de manière homogène sur les joints de grains et semblent croître le long de ceux-ci. Après 15 min, ils recouvrent presque entièrement les interfaces δ/δ . Il faut aussi noter que la précipitation est favorisée aux joints triples, sur lesquels les Cr_2N forment un enchevêtrement continu. Sur les figures IV.7 *d* et *e* les précipités présents aux interfaces γ/δ sont représentés. Au niveau de ces derniers, la répartition des Cr_2N et les $M_{23}C_6$ n'est pas aléatoire. Ils semblent avoir germés préférentiellement dans certaines zones, par paquets. De ce fait, la densité d'un type de précipité ne semble pas homogène sur les joints de phases et les $M_{23}C_6$ et Cr_2N sont relativement peu mélangés sur l'état vieilli 15 min.

La figure IV.8 représente le volume FIB réalisé sur le lean duplex 2101 vieilli 10 h à 690 °C. Dans la partie inférieure du volume, deux grains de ferrite δ et l'interface correspondante peuvent être observés. L'interface δ/δ est presque entièrement recouverte de Cr_2N , formant une couche continue de précipités, indiquée par flèche 1 sur la figure IV.8 *b*. Celle-ci s'est donc formée par la croissance et la percolation des Cr_2N , dans la continuité des observations effectuées sur le volume FIB 15 min. Des analyses MEB-BSE ont conduit à des interprétations similaires, car les interfaces δ/δ apparaissent plus sombres que la matrice sur un échantillon vieilli 10 h. Ces observations montrent que toutes les interfaces δ/δ sont recouvertes de Cr_2N (c.f. annexe D.4). La nano-tomographie FIB a confirmé la quasi-continuité de cette couche de Cr_2N et met en évidence une précipitation plus importante au niveau des joints triples.

A l'interface γ/δ , les $M_{23}C_6$ (en vert) et les Cr_2N (en rouge) peuvent être observés dans le volume seillé, tandis que l'austénite secondaire γ_2 et les joints de phases γ/δ festonnés peuvent être observés sur le volume plein ou sur l'image MEB-SE correspondante, précédemment présentée en figure IV.6 *a*. Les figures IV.8 *c* et *d* correspondent respectivement

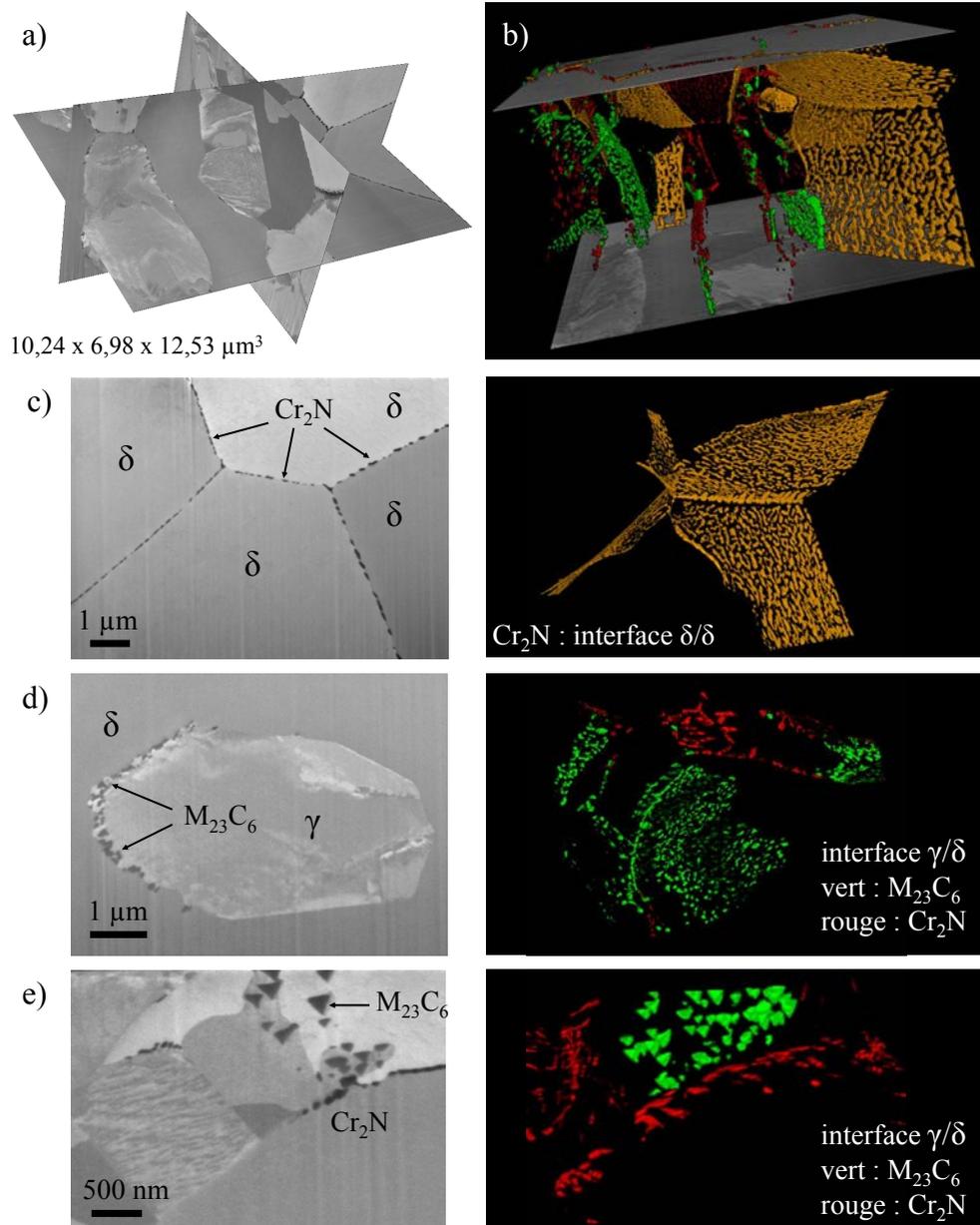


FIGURE IV.7 – Volume FIB réalisé dans un échantillon de lean duplex 2101 vieilli 15 min à 690 °C, de voxel $10 \times 10 \times 17 \text{ nm}^3$ et reconstruit à partir de 737 images MEB-SE ; a) est l'intersection de 3 coupes orthogonales, b) un volume représentant les précipités extraits de la matrice par un traitement de seuillage des contrastes ; c) est une image MEB-SE du volume représentant les interfaces δ/δ et le volume des précipités extraits correspondant, de même d) et e) sont deux images MEB-SE et les volumes des précipités correspondants, à deux interfaces γ/δ différentes.

aux $M_{23}C_6$ et aux Cr_2N de l'interface γ/δ du milieu du volume, vu de dessus.

La morphologie triangulaire des $M_{23}C_6$ est retrouvée mais il est difficile d'affirmer que tous les $M_{23}C_6$ ont une morphologie triangulaire ou pyramidale, compte tenu de la petite taille de ceux-ci et de la résolution des images. La densité des $M_{23}C_6$ sur un joint de phase est assez hétérogène, comme sur le volume FIB 15 min. Par exemple dans la partie centrale de la figure IV.8 *c*, les $M_{23}C_6$ sont disposés le long d'une ligne (c.f. ligne en pointillé). L'observation des images MEB-SE correspondantes montre que ces précipités ont germé le long d'un joint triple, formé par un grain de ferrite δ et deux macles d'austénite γ . Pour finir, la taille des $M_{23}C_6$ sur le volume 10 h semble similaire à celle des $M_{23}C_6$ observés sur le volume FIB 15 min.

Les Cr_2N à l'interface γ/δ ont une taille nettement plus importante que sur le volume FIB-15 min. Les figures IV.6 *a* et IV.8 *d* montrent de façon complémentaire que ces précipités sont dans la ferrite δ et que leur croissance s'est effectuée le long des joints de phases. Leur morphologie est mieux distinguée car ils ne percolent pas comme les Cr_2N aux interfaces δ/δ . Ils ont des formes de bâtonnets, de longueurs assez similaire mais de diamètres différents, variant de l'aiguille au rondin. Au sein d'une même interface γ/δ , les Cr_2N ont globalement tous la même orientation. Une analyse plus détaillée montre cependant que la morphologie et l'orientation des Cr_2N ne sont pas complètement homogènes sur le joint de phases observé. Par exemple dans le coin en haut à gauche de la figure IV.8 *d* (flèche 2), tous les Cr_2N ont une forme d'aiguille et ont la même direction, tandis que dans la partie centrale (flèches 3) le diamètre des Cr_2N est plus important et deux orientations principales séparées par un angle d'environ 60° sont distinguées.

La comparaison des images de la figure IV.8 *c* et *d* peut expliquer ce phénomène. Les Cr_2N dont le diamètre est plus important se trouvent dans les zones où la densité de $M_{23}C_6$ est faible ou nulle (flèches 3), tandis que les Cr_2N ont un diamètre plus faible et une forme d'aiguille dans les zones où les Cr_2N et les $M_{23}C_6$ sont mélangés (flèche 2). Ce résultat montre une évolution par rapport à l'état 15 min, où sur une même interface γ/δ , les deux types de précipités ne sont pas localisés aux mêmes zones (c.f. figure IV.7).

Des précipités à l'interface γ/γ sont observés sur les images MEB du

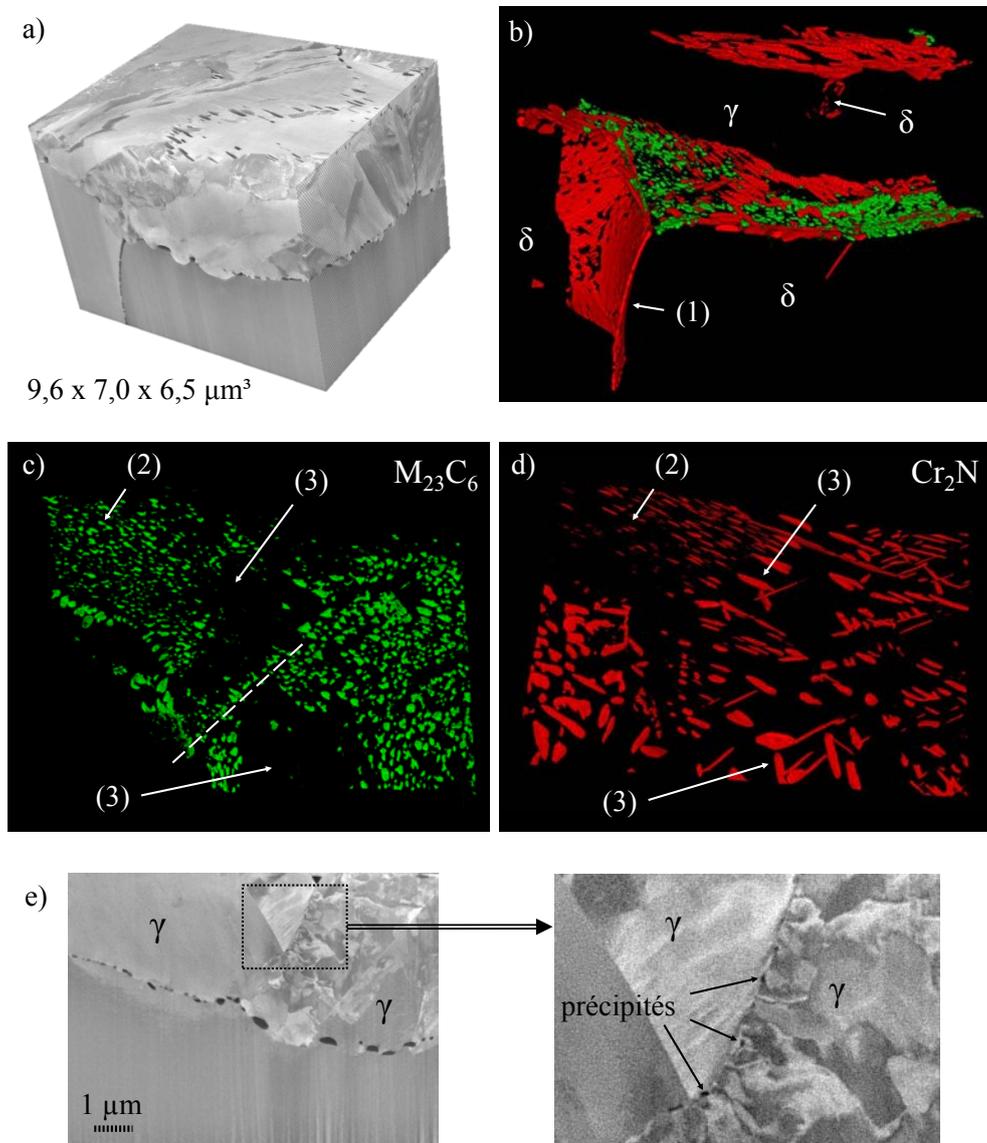


FIGURE IV.8 – Volume FIB réalisé dans un échantillon de lean duplex 2101 vieilli 10 h à 690 °C, de voxel $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$ et reconstruit à partir de 650 images MEB-SE : a) volume plein, b) vue de face des précipités extraits dans le volume (M_{23}C_6 en vert et Cr_2N en rouge) et en c) et d) respectivement la vue de dessus des M_{23}C_6 et des Cr_2N de l'interface γ/δ du milieu du volume. En e), une image MEB-SE acquise lors des analyses FIB-nt et un agrandissement sur les précipités au joint de grains γ/γ .

volume FIB 10 h, comme le montrent les flèches de la figure IV.8 *e*. Leur nature n'a pas pu être identifiée, mais des observations effectuées sur des états plus vieillis par MEB et EBSD ont montré que les précipités aux interfaces γ/γ sont des Cr_2N . Sur cet état, ceux-ci sont cependant de trop petite taille pour être extraits dans le volume, et leur morphologie n'a donc pas pu être étudiée. Leur densité sur l'interface est très faible, comparée aux densités de précipités aux deux autres types d'interface.

La morphologie des Cr_2N et des M_{23}C_6 a été étudiée par MET sur des répliques, et par nano-tomographie FIB, pour laquelle ces deux types de précipités ont été différenciés et extraits dans le volume. Les Cr_2N ont globalement une forme de bâtonnets, et les M_{23}C_6 ont une morphologie triangulaire. Aux interfaces δ/δ , les Cr_2N croissent le long des joints de grains jusqu'à percoler, et forment une couche continue sur l'ensemble de l'interface. Aux joints de phases γ/δ , les M_{23}C_6 et les Cr_2N germent par paquets et ne sont pas mélangés après 15 min de vieillissement, tandis que c'est le cas après 10 h, indiquant que des Cr_2N ont germé dans les zones avec des M_{23}C_6 .

IV.2.2.3 Relations d'orientation matrice/précipités.

L'étude par FIB-nt des états vieillis 15 min et 10 h montre clairement que la morphologie des M_{23}C_6 et des Cr_2N n'est pas aléatoire, et dépend probablement de l'orientation des grains formant l'interface sur lequel ils se trouvent.

Interface δ/δ : Comme la FIB-nt, les observations MET mettent en évidence une couche de Cr_2N le long de l'interface δ/δ (c.f. figure IV.9). Sur le cliché de diffraction correspondant, les précipités ont été indexés en relation d'orientation avec un des grains de ferrite δ . Celle-ci est décrite par l'équation IV.3, déjà rapportée dans la littérature sur les duplex [RAM 03, LEE 12].

$$(0001)_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel (110)_{\delta} \text{ et } [\bar{1}100]_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel [\bar{1}11]_{\delta} \quad (\text{IV.3})$$

L'ensemble de la couche étant en axe de zone, tous les Cr_2N qui la composent ont la même orientation. Des études complémentaires en

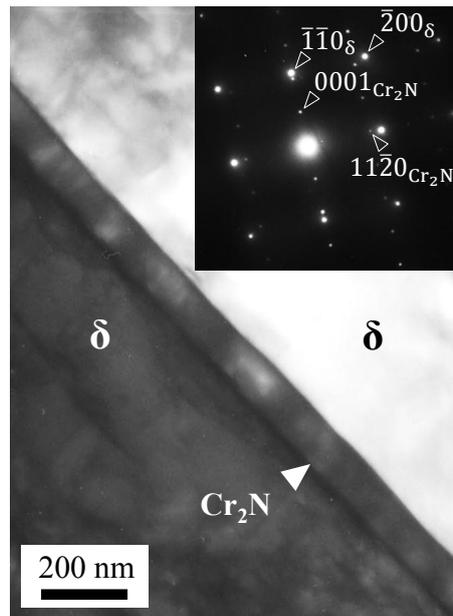


FIGURE IV.9 – Image MET en champ clair des Cr_2N présents à un joint de grains δ/δ , et le cliché de diffraction correspondant ($z = [1\bar{1}00]_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel [001]_\delta$). Observations réalisées sur une lame mince préparée à partir de l'acier duplex 2101 vieilli 120 h à 690 °C.

EBSDF ont cependant montré que ce n'est pas systématiquement le cas. Sur une même interface δ/δ , certains Cr_2N peuvent être en R.O. décrite par l'équation IV.3 avec un des grains de ferrite δ , et d'autres peuvent avoir la même R.O. avec le second grain δ .

Interfaces γ/γ : Au niveau de ces joints de grains, les Cr_2N apparaissent pour des temps de vieillissements supérieurs à plusieurs heures. Leurs orientations ont été étudiées sur un état vieilli 3 300 h à 690 °C, où ils sont de taille assez importante pour être indexés en EBSD. La figure IV.10 *a* est une carte EBSD de phases, réalisée sur un grain d'austénite maclé, partiellement transformé en martensite α'_1 . Des Cr_2N sont indexés aux joints de macles et surlignés en rose sur la carte de contraste de bandes en *b*. Ils sont aussi observés sur l'image MEB-SE correspondante, présentée sur la figure IV.10 *c*. La comparaison de ces deux figures confirme la cohérence de l'indexation des Cr_2N en EBSD. Néanmoins, certains précipités ne sont pas, ou seulement partiellement indexés. Les projections stéréographiques des plans $\{0001\}$ et des directions $\langle 1100 \rangle$ des Cr_2N montrent que tous les Cr_2N indexés ont la même orientation

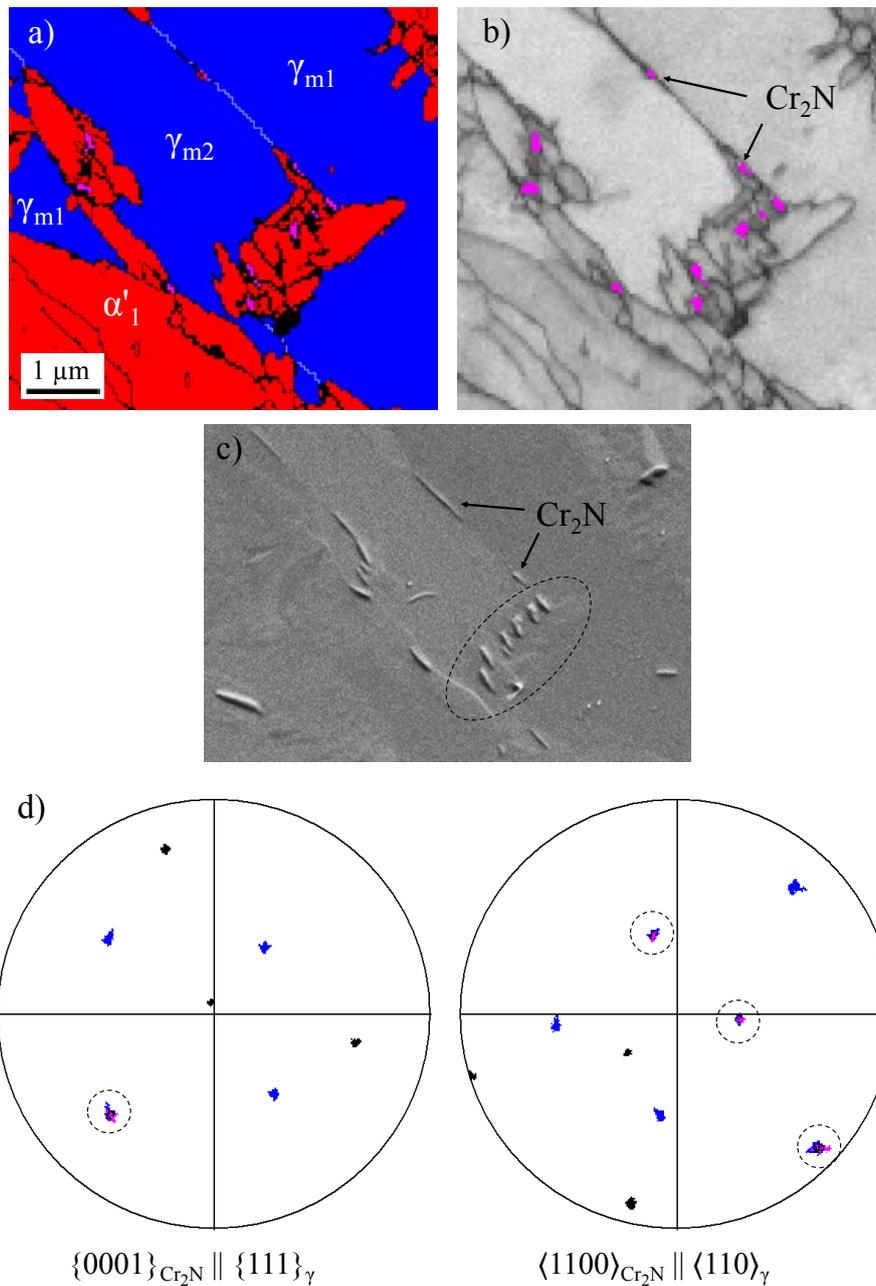


FIGURE IV.10 – Joints de macles austénitiques partiellement transformés en martensite α'_1 , observés sur le lean duplex 2101 après 3 300 h de vieillissement à 690 °C ; a) est la carte EBSD de phases (γ en bleu, α'_1 en rouge et Cr_2N en rose), b) est la carte de contraste de bandes où les Cr_2N sont mis en évidence en rose, c) est l'image MEB-SE correspondante et d) montre les figures de pôles du grain γ_{m1} (points bleu), du grain γ_{m2} (points noirs) et des Cr_2N en rose sur les cartes a) et b) (points roses).

(c.f. figure IV.10 *d*, tâches roses dans les cercles en pointillés). Les projections stéréographiques des plans $\{111\}$ et des directions $\langle 110 \rangle$ des deux macles d'austénite γ sont aussi représentées, par des tâches noires et des tâches bleues. Elles révèlent que les plans et directions denses des Cr_2N sont communs à ceux des macles d'austénite, et plus particulièrement au plan de macles. Les Cr_2N ont donc une R.O. décrite par l'équation IV.4 avec les deux macles d'austénite γ à la fois. Cette R.O. a été observée dans les aciers duplex [LEE 12] et dans les aciers austénitiques [LEE 06]. Carvalho *et al* [CAR 08] semblent cependant être les seuls à avoir décrit ce type de précipitation de Cr_2N au niveau d'un front de macle incohérent (entouré sur la figure IV.10 *c*), bien qu'il ait été reporté antérieurement lors de la précipitation de M_{23}C_6 dans les aciers austénitiques [BEC 67, SIN 67].

$$(0001)_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel (111)_{\gamma} \text{ et } [\bar{1}100]_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel [\bar{1}10]_{\gamma} \quad (\text{IV.4})$$

La morphologie des Cr_2N aux interfaces γ/γ n'a pas été étudiée par FIB-nt, du fait de leur petite taille sur le volume FIB 10 h. Néanmoins, la relation d'orientation trouvée permet d'affirmer qu'au niveau des joints de macles austénitiques, ces précipités croissent le long du plan de macle, et qu'ils ont probablement une morphologie de plaques, ou éventuellement de bâtonnets. Des analyses complémentaires ont montré que les Cr_2N à une interface γ/γ quelconque ont une R.O. décrite par l'équation IV.4 avec l'un des deux grains d'austénite γ constituant l'interface. Enfin, la même relation d'orientation a été relevée entre les Cr_2N intra-granulaires observés sur l'état 3 300 h et le grain d'austénite γ dans lequel ils se trouvent.

Interfaces γ/δ : Aux joints de phases, les précipités en forme de bâtonnets ont été indexés comme des Cr_2N par MET, comme montré sur le cliché de diffraction de la figure IV.11 *c*. Les images en champ clair et en champ sombre correspondantes mettent en évidence qu'ils ont tous la même orientation (c.f. figures IV.11 *a* et *b*). Ces observations sont cohérentes avec l'analyse du volume FIB 10 h.

Des analyses EBSD, effectuées sur les états vieillis 10 h et plus, ont montré que ces Cr_2N sont généralement en R.O. avec une des phases de la matrice. C'est-à-dire que les Cr_2N sont soit en R.O. avec la ferrite δ ,

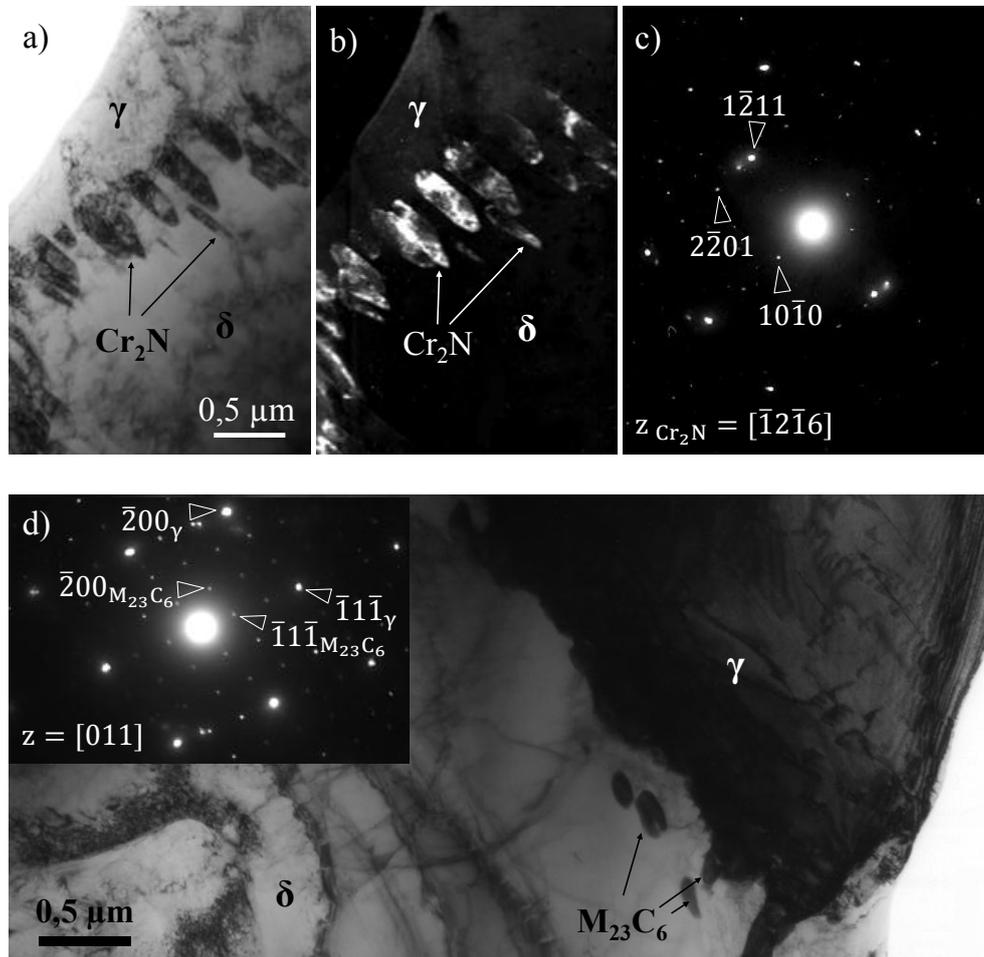


FIGURE IV.11 – Observation d'un joint de phases γ/δ en MET, sur une lame mince préparée dans un acier duplex 2101 vieilli 10 h à 690 °C : *a*, *b* et *c* sont respectivement l'image en champ clair, l'image en champ sombre de la tâche $1\bar{2}11$ et le cliché de diffraction, correspondants aux Cr_2N en axe de zone $z = [\bar{1}2\bar{1}6]$. *d* est l'image en champ clair et le cliché de diffraction correspondants aux M_{23}C_6 et à l'austénite γ en axe de zone $z = [011]_{\gamma} \parallel [011]_{\text{M}_{23}\text{C}_6}$.

soit avec l'austénite γ . Les R.O. sont les mêmes qu'aux interfaces γ/γ et δ/δ , respectivement décrites par les équations IV.4 et IV.3. Dans le cas où l'interface γ/δ est en relation d'orientation de K-S (c.f. équation I.3), les Cr_2N sont simultanément en relation d'orientation avec les deux phases, comme relaté par Lee *et al* [LEE 12] et Ramirez *et al* [RAM 03] sur d'autres nuances d'aciers duplex.

L'observation des interfaces γ/δ en MET a aussi permis d'observer les M_{23}C_6 . Ceux-ci sont en R.O. cube-sur-cube avec l'austénite γ (c.f. figure IV.11 *d*), en accord avec la littérature (c.f. parties I.4.1.3 et I.4.2.1). Aucune R.O. particulière n'a été observée entre les M_{23}C_6 et la ferrite δ .

Les relations d'orientations entre les précipités et la matrice ont été étudiées par MET et EBSD. Quelle que soit la phase, les Cr_2N sont en R.O. avec la matrice et ont globalement tous la même orientation au sein d'une interface. Deux R.O. ont ainsi été déterminées : $(0001)_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel (110)_{\delta}$ et $[\bar{1}100]_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel [\bar{1}11]_{\delta}$ avec la ferrite δ et $(0001)_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel (111)_{\gamma}$ et $[\bar{1}100]_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel [\bar{1}10]_{\gamma}$ avec l'austénite γ , que la précipitation soit intergranulaire ou intragranulaire. Aux joints de phases, les Cr_2N sont soit en R.O. avec l'austénite γ , soit avec la ferrite δ , soit avec les deux phases simultanément, tandis que les M_{23}C_6 sont en R.O. cube-sur-cube avec l'austénite γ .

IV.2.2.4 Taille et fraction des précipités.

La croissance des précipités a été suivie par différentes techniques de caractérisation ; MEB, MET et FIB-nt. Les images MEB-BSE ne permettent pas de faire la différence entre les Cr_2N et les M_{23}C_6 au contraire des deux autres techniques. Les diamètres des précipités ont été calculés à partir de la surface ou du volume mesuré. Les distributions de taille des différents types de précipités ont ainsi été tracées et ajustées par des lois log-normales, en fonction de la fréquence normalisée (c.f. partie II.1.1.2). Pour chaque distribution tracée, plus de 50 précipités ont été analysés par MET sur les répliques et plus de 300 précipités ont été analysés par MEB-BSE et par FIB-nt sur des échantillons massifs

La figure IV.12 *a* donne les diamètres moyens, et les écart-types correspondants, des distributions de précipités obtenus avec les trois techniques sur l'état 15 min à 690 °C. Les tailles mesurées par MEB sont

peut être légèrement sous-estimées sur cet état vieilli, compte tenu de leur petite taille par rapport à la poire d'interaction et du fait qu'ils sont enrobés dans la matrice. Mais dans l'ensemble, les résultats obtenus avec ces trois techniques sont cohérents. Après 15 min, les $M_{23}C_6$ sont de taille légèrement plus importante que les Cr_2N aux interfaces γ/δ . Il en est de même pour les Cr_2N aux interfaces δ/δ , qui semblent avoir un diamètre moyen plus important que les Cr_2N aux interfaces γ/δ , en cohérence avec la morphologie des précipités analysés sur le volume FIB 15 min.

La figure IV.12 b représente l'évolution de la distribution en taille des précipités lors du vieillissement à 690 °C. Compte tenu des raisons évoquées précédemment et du nombre de précipités analysés par MET, pour l'état 15 min la distribution obtenue par FIB-nt a été choisie et pour les temps plus importants, les distributions représentées sont celles obtenues par MEB-BSE. La taille des précipités augmente et la distribution s'élargit avec le temps de vieillissement, en particulier après 3 300 h.

L'augmentation du diamètre moyen en fonction du temps de vieillissement est présenté sur la figure IV.12 c. Aux interfaces δ/δ , c'est l'épaisseur de la couche de Cr_2N qui est indiquée, car ceux-ci ont percolés. Celle-ci augmente jusqu'à 120 h, et pour des temps plus importants, la transformation de la ferrite δ en phase σ et austénite γ_2 entraîne la dissolution des couches de Cr_2N aux interfaces δ/δ initiales. Aux interfaces γ/δ , la FIB-nt montre que la taille des Cr_2N augmente, tandis que celle des $M_{23}C_6$ est constante entre 15 min et 10 h de vieillissement à 690 °C. Il est probable que la taille des $M_{23}C_6$ n'évolue plus pour des temps plus importants. De ce fait, la croissance des précipités lors du vieillissement (courbe noire) peut être assimilée à la croissance des Cr_2N , en particulier aux joints de phases.

Une étude de la densité surfacique des précipités (en mm^{-2}) sur l'ensemble des images MEB SE montre que celle-ci diminue légèrement lors du vieillissement à 690 °C, d'environ $2,5 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-2}$ après 15 min à $1,5 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-2}$ après 3 300 h, et ce malgré la germination de précipités intragranulaires dans l'austénite γ . Ceci est probablement dû à un mécanisme de coalescence, principalement observé sur l'état 3 300 h pour lequel une large distribution de taille de précipités a été obtenue (c.f. figure IV.12 b).

Les données précédentes ont aussi permis de tracer l'évolution de la fraction volumique de précipités en fonction du vieillissement, représentée

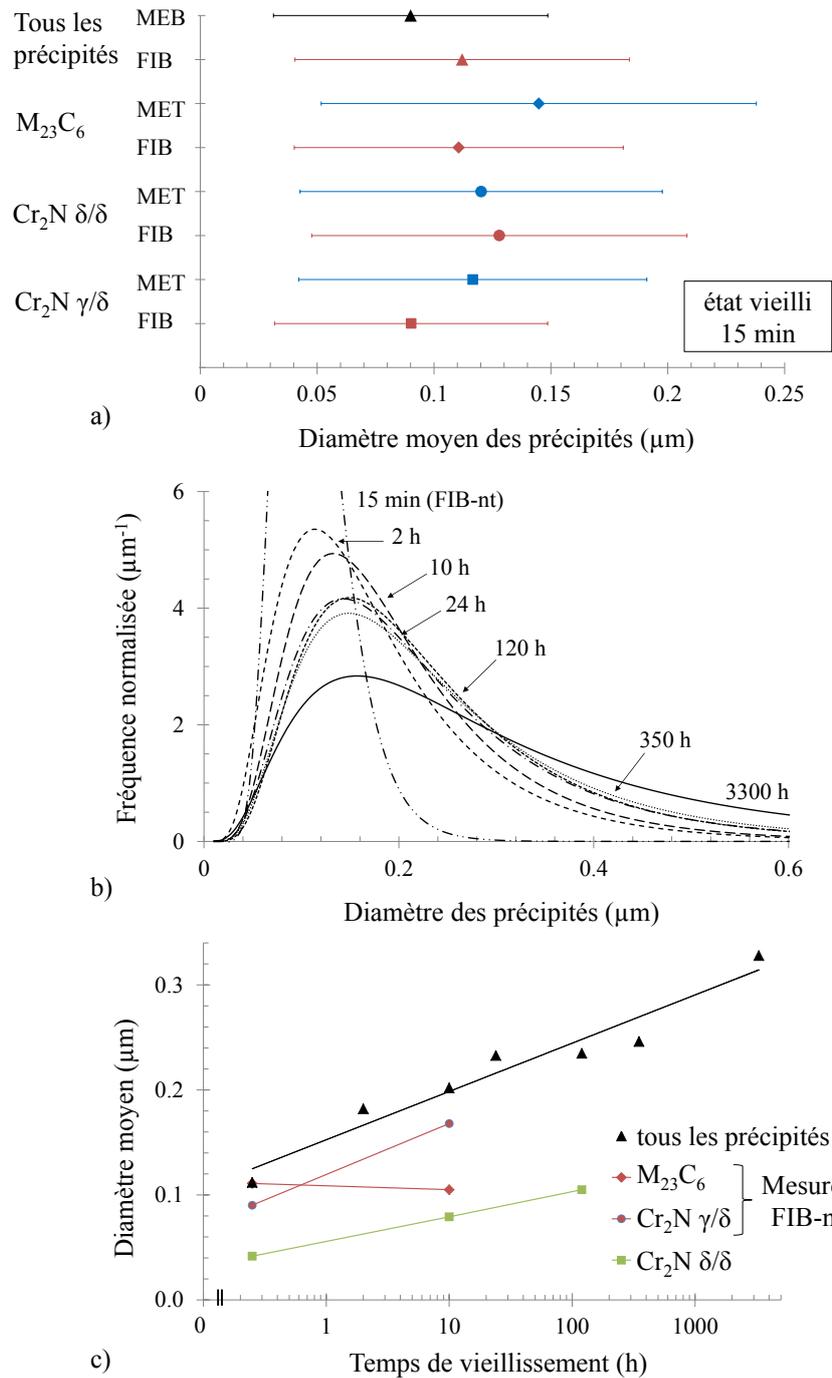


FIGURE IV.12 – Distributions ajustées des mesures de diamètre des précipités : a) Diamètres moyens et écart-types des distributions, déterminés sur l'état vieilli 15 min à 690 °C par MEB, MET et FIB-nt, b) évolution de la distribution en taille des précipités lors du vieillissement (distribution 15 min mesurée par FIB-nt et les autres par MEB-BSE), c) évolution du diamètre moyen des précipités en fonction du vieillissement ; aux interfaces δ/δ , l'épaisseur des couches de Cr_2N a été mesurée par MET.

par la courbe noire de la figure IV.13. Elle augmente jusqu'à environ deux heures de vieillissement, où elle atteint un palier à 0,6 %, suivi d'une seconde augmentation après plusieurs centaines d'heures de vieillissement jusqu'à une fraction volumique d'approximativement 1 %.

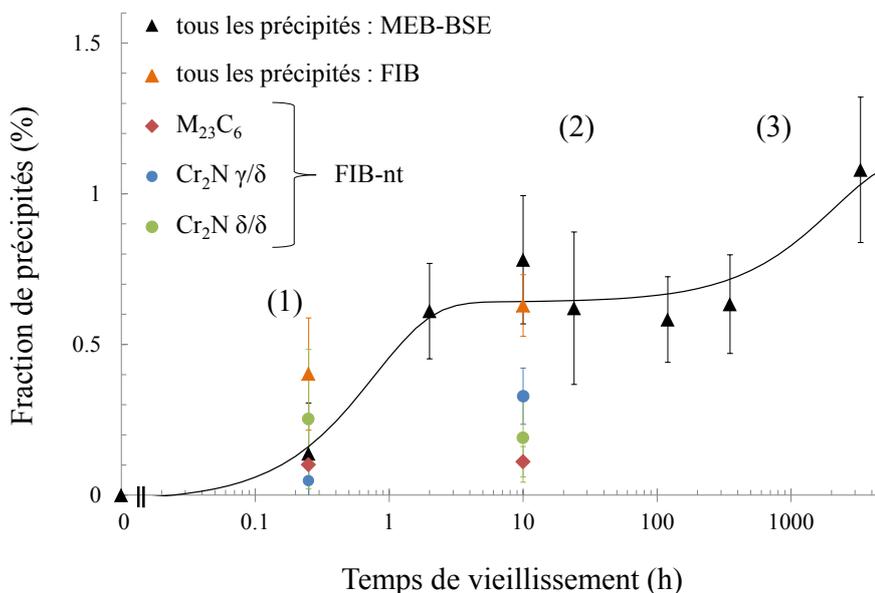


FIGURE IV.13 – Evolution de la fraction de précipités en fonction du temps de vieillissement à 690 °C, déterminée à partir d'images MEB-BSE et des volumes FIB.

Les analyses de FIB-nt ont permis de compléter ces résultats, bien qu'ils doivent être interprétés précautionneusement car les volumes sont de faibles dimensions (de l'ordre de $10 \times 10 \times 10 \mu\text{m}^3$) et posent la question de la représentativité. Cependant, les résultats obtenus sur les volumes 15 min et 10 h sont globalement cohérents avec les fractions mesurées par analyse d'images MEB-BSE et avec les mesures de taille des précipités. En effet, la fraction totale de précipités mesurée en FIB-nt sur l'état vieilli 10 h se trouve au niveau du palier à 0,6 % mesuré en MEB. La fraction de M_{23}C_6 est constante entre 15 min et 10 h de vieillissement, comme la taille de ces derniers, tandis que la fraction de Cr_2N aux interfaces γ/δ augmente fortement, en accord avec leur forte croissance.

Après 3 300 h les fractions de précipités mesurées sont encore relativement éloignées des fractions volumiques calculées à l'équilibre par Thermo-Calc® à 690 °C, de respectivement 2 % et de 0,3 % pour les Cr_2N et les M_{23}C_6 (c.f. figure II.11).

La croissance et la fraction de précipités ont été quantifiées en fonction du temps de vieillissement. Aucune évolution des $M_{23}C_6$ n'a été observée après 15 min, qui reste constante à environ 100 nm de diamètre, pour une fraction de 0,1 %. Sur les joints de grains δ/δ l'épaisseur de la couche de Cr_2N augmente, jusqu'à ce qu'elle se dissolve graduellement lors de la croissance de la phase σ . Les Cr_2N aux interfaces γ/δ sont les plus petits après 15 min, mais leur croissance est la plus importante, jusqu'à atteindre une fraction volumique d'environ 1 % sur l'état 3 300 h.

IV.3 Mécanismes microstructuraux

L'évolution de la microstructure du lean duplex 2101 lors du vieillissement à 690 °C a été décrite dans la partie IV.2 précédente. La précipitation de $M_{23}C_6$ et de Cr_2N , la transformation de la ferrite δ en phase σ et en austénite γ_2 et la transformation de l'austénite γ et γ_2 en martensite ont été observées. Dans cette partie seront décrits les mécanismes qui régissent ces changements microstructuraux, interface par interface. Cet ordre de présentation a été choisi car il permet d'expliquer clairement les différents mécanismes rencontrés, bien que ceux-ci sont parfois corrélés, en particulier pour les temps de vieillissement importants.

En préambule, les ordres de grandeurs des couples temps-distance de diffusion à 690 °C sont présentés, ainsi que des estimations de la solubilité des éléments interstitiels dans chaque phase. Nous nous appuyerons sur ces résultats pour expliquer les mécanismes qui se produisent aux trois interfaces.

Les ordres de grandeur des distances de diffusion volumique à 690 °C sont présentés sur la figure IV.14 pour le chrome, le nickel, l'azote et le carbone. D'après ces calculs, les atomes interstitiels peuvent diffuser au delà d'un grain dès quelques minutes à 690 °C, quelle que soit la phase dans laquelle ils se trouvent en solution solide. Dès lors, la diffusion de ces éléments peut être considérée infinie et leur concentration homogène dans une phase donnée. Dans le cas des éléments substitutionnels, la diffusion

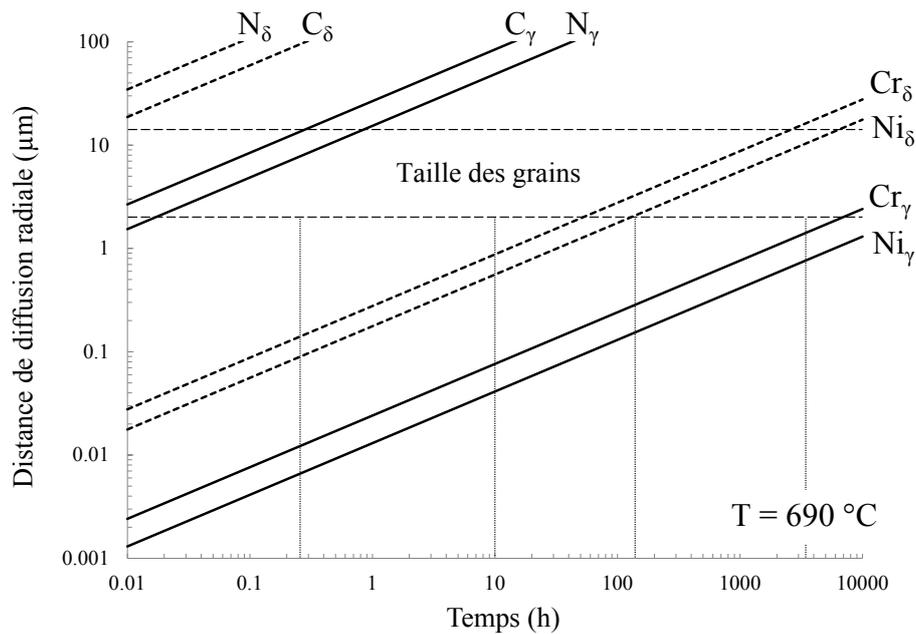


FIGURE IV.14 – Ordres de grandeur des distances de diffusion volumique des atomes $\sim \sqrt{Dt}$ (c.f. partie I.3.2.3) dans l'austénite γ et la ferrite δ , en fonction du temps à 690 °C. Ceux-ci sont tracés pour l'azote, le carbone, le chrome et le nickel, à partir des données de la littérature [MEH 90].

est plus lente et les distances de diffusion volumique sont de l'ordre de grandeur de la taille de grains après environ 100 h dans la ferrite δ et 10 000 h dans l'austénite γ .

La solubilité du carbone dans l'austénite en présence de $M_{23}C_6$ a été décrite par le modèle empirique suivant [SOU 01] (en ppm massique) :

$$\log[C]_{ppm} = 7,71 - \frac{6272}{T(K)} \quad \text{soit à } 690 \text{ °C} \quad [C] = 0,0015 \%_m = 0,007 \%_{at}$$

Ce modèle a été initialement déterminé à partir des données d'un acier austénitique 18–12. En première approximation, la solubilité du carbone dans l'austénite γ du lean duplex 2101 peut donc être estimée à 0,007 $\%_{at}$ en présence de $M_{23}C_6$. Berns *et al* [BER 13] reportent que le chrome diminue l'activité du carbone et donc augmente sa solubilité. Au contraire, le nickel augmente l'activité du carbone et donc diminue sa solubilité. La solubilité du carbone dans l'austénite γ du lean duplex 2101 est donc probablement plus élevée. A l'équilibre à 690 °C, les calculs ThermoCalc[®] donnent par exemple une solubilité du carbone dans l'austénite γ de 0,024 $\%_{at}$ en présence de $M_{23}C_6$. De même la solubilité de l'azote cal-

culée est de 0,07 %_{at} dans l'austénite γ . Dans la ferrite, la solubilité de ces éléments est habituellement considérée comme dix fois plus faible que dans l'austénite γ et elle sera donc considérée comme nulle.

IV.3.1 Joints de phases γ/δ .

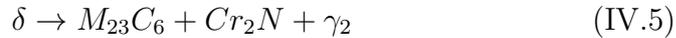
L'évolution de la microstructure en fonction du temps de vieillissement à l'interface γ/δ et les mécanismes la régissant sont schématisés sur la figure IV.15. Dès quelques minutes à 690 °C, la précipitation intergranulaire de Cr_2N et de M_{23}C_6 est observée aux interfaces γ/δ . Celle-ci se produit car les teneurs en carbone et en azote sont supérieures aux limites de solubilité de cette température, en particulier dans la ferrite δ . La germination sur ce site est rapide pour différentes raisons. Les cinétiques de diffusion dans la ferrite sont élevées, de même que l'énergie des joints de phases γ/δ . De plus, il existe une forte cohérence cristallographique entre les M_{23}C_6 et l'austénite γ , et entre les Cr_2N et les deux phases de la matrice, puisque les plans denses de ces phases sont communs (c.f. équation IV.4 et IV.3). Les faibles énergies d'interface résultantes sont donc favorables à la germination de ces précipités.

Les Cr_2N étant principalement composés de chrome et d'azote et la diffusion des atomes interstitiels étant rapide, la croissance des Cr_2N est limitée par la diffusion du chrome. Les M_{23}C_6 sont aussi riches en chrome, mais leur composition est plus mixte. La croissance des M_{23}C_6 est donc moins limitée par la diffusion du chrome que celle des Cr_2N car ils peuvent absorber des atomes de nature différente. De ce fait leur cinétique de germination et croissance peut éventuellement être plus élevée que celle des Cr_2N . Cette différence de composition est donc probablement la raison pour laquelle la taille des M_{23}C_6 observée après 15 min de vieillissement est légèrement supérieure à celle des Cr_2N (c.f. figure IV.12).

La précipitation des Cr_2N et des M_{23}C_6 entraîne un appauvrissement local en chrome au voisinage de l'interface γ/δ . Les cinétiques de diffusion des éléments substitutionnels à 690 °C étant environ 100 fois plus rapides dans la ferrite δ que dans l'austénite γ , cet appauvrissement en chrome se produit dans un premier temps dans la ferrite δ . Pour une raison similaire, la croissance des Cr_2N le long du joint de phases γ/δ se produit dans les grains de ferrite δ .

Le chrome étant un élément α -gène, la ferrite δ appauvrie au voisinage

de l'interface γ/δ est donc sujette à une transformation en austénite. Lors de la croissance des précipités, l'austénite γ croît de l'interface γ/δ dans la ferrite δ , qui se transforme suivant :



La figure IV.15 *b* schématise l'avancée du front d'austénite dans la ferrite δ , ancré sur les précipités. L'austénite nouvellement formée est dite secondaire γ_2 car bien qu'elle ait la même orientation que l'austénite γ primaire, sa composition et sa morphologie sont différentes puisqu'elle provient de la transformation de la ferrite δ . Lors de cette dernière, l'austénite γ_2 rejette le chrome en excès dans les précipités, favorisant leur croissance. La limite de solubilité de l'azote dans l'austénite à 690 °C, estimée à 0,07 %_{at}, est nettement inférieure à la concentration d'azote mesurée dans l'austénite γ du lean duplex 2101 non-vieilli, d'environ 1,2 %_{at} (c.f. tableau II.3). Il n'y a donc pas de compétition entre les Cr_2N et l'austénite γ_2 pour absorber l'azote, comme rapporté dans certaines études sur la précipitation dans les aciers duplex [RAM 03].

L'austénite γ_2 s'appauvrit donc en chrome lors de la croissance des précipités. Des teneurs en chrome plus faibles entraînent une augmentation de la température M_s et donc une diminution de la stabilité de l'austénite vis-à-vis de la transformation martensitique (c.f. équation I.13). L'austénite γ_2 atteint un état métastable, et elle se transforme partiellement en martensite α'_2 lors de la trempe. Sur l'image MEB de la figure IV.4 *b* précédemment présentée, la largeur de l'austénite γ_2 peut être estimée à 0,3 μm après 15 min de vieillissement à 690 °C. Cette valeur est cohérente avec l'ordre de grandeur de la distance de diffusion volumique du chrome dans la ferrite (c.f. figure IV.14). Ce résultat confirme que la diffusion du chrome dans la ferrite δ est le facteur limitant de la transformation présentée en équation IV.5.

Pour des temps de vieillissement plus importants, la croissance des Cr_2N est observée le long des joints de phases γ/δ , au contraire de celle des $M_{23}C_6$ dont la taille reste constante (c.f. figure IV.12 *c*). La concentration de carbone étant nettement inférieure à celle de l'azote dans l'acier lean duplex 2101, une hypothèse avancée est que l'ensemble du carbone sursaturé, initialement présent en solution solide dans l'austénite et la ferrite, a précipité dans les $M_{23}C_6$. Cette hypothèse peut être vérifiée en ef-

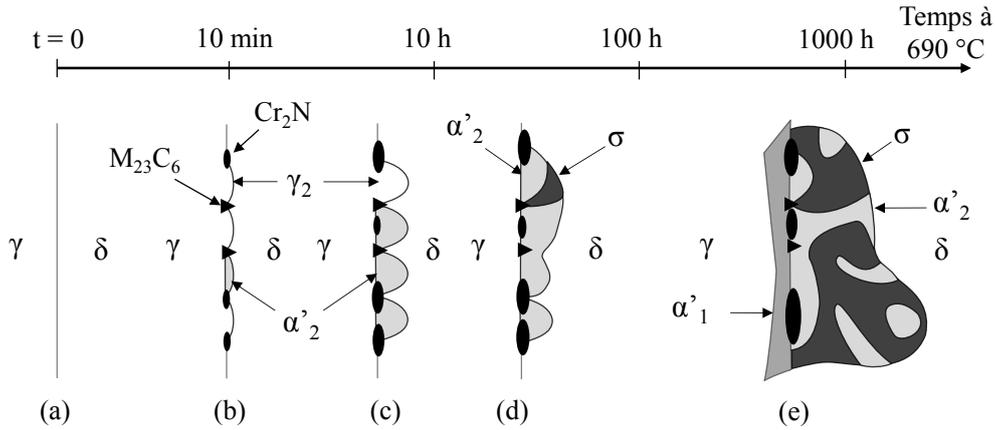


FIGURE IV.15 – Représentation schématique de l'évolution de la microstructure à l'interface γ/δ , lors du vieillissement du lean duplex 2101 à 690 °C suivi d'une trempe à l'eau.

fectuant un bilan de masse à partir des données expérimentales mesurées, comme expliqué dans l'annexe F. La fraction atomique de carbone $\psi_{M_{23}C_6}^C$ contenue dans les $M_{23}C_6$ peut ainsi être estimée par l'équation F.5 :

$$\psi_{M_{23}C_6}^C = X_{M_{23}C_6}^C f_{n_{M_{23}C_6}} = X_{M_{23}C_6}^C \frac{f_{v_{M_{23}C_6}}}{\Omega_{M_{23}C_6} \sum_i \frac{f_{v_{p_i}}}{\Omega_{p_i}}}$$

Où $X_{M_{23}C_6}^C$ est la fraction atomique de carbone dans les $M_{23}C_6$, $f_{n_{M_{23}C_6}}$ et $f_{v_{M_{23}C_6}}$ sont respectivement les fractions atomiques et volumiques de $M_{23}C_6$, $\Omega_{M_{23}C_6}$ est le volume atomique des $M_{23}C_6$ et p_i sont les i phases du système. Après 15 min de vieillissement à 690 °C, la fraction volumique $f_{v_{M_{23}C_6}} = 0,1 \pm 0,1 \%$ est constante (c.f. figure IV.13). Sur cet état vieilli, le système peut être considéré comme composé de quatre phases ; l'austénite γ ; la ferrite δ ; les Cr_2N et les $M_{23}C_6$. La fraction atomique de carbone contenue dans les $M_{23}C_6$ ainsi calculée est $\psi_{M_{23}C_6}^C = 0,023 \pm 0,026 \%$ at.

La fraction atomique de carbone du lean duplex 2101 non-vieilli, mesurée par analyse chimique, est de $0,10 \pm 0,01 \%$ at (c.f. tableau II.2). $0,023 \pm 0,026 \%$ at se trouvant dans les $M_{23}C_6$, il devrait donc rester $0,077 \pm 0,036 \%$ at dans la matrice. Or nous avons estimé, dans le préambule de cette partie, que la solubilité du carbone dans l'austénite γ en présence de $M_{23}C_6$ est de $0,024 \%$ at à 690 °C, et qu'elle peut être négligée dans la ferrite δ et les Cr_2N ($X_{Cr_2N}^C = 0,56 \%$ at à l'équilibre à 690 °C d'après Thermo-Calc®). Deux hypothèses peuvent être

émises pour expliquer l'arrêt de la croissance des $M_{23}C_6$: soit la solubilité du carbone dans l'austénite γ et la ferrite δ à 690 °C est complètement sous-estimée, soit le carbone a été consommé par un autre mécanisme. Cette dernière hypothèse semble la plus plausible et comme évoqué dans d'autres études [SPE 69, PET 93], cela peut être de la ségrégation aux joints de grains ou sur les dislocations.

L'arrêt de la croissance des $M_{23}C_6$ entraîne un changement de la répartition des précipités. En effet, aux premiers stades de la précipitation, les $M_{23}C_6$ et les Cr_2N sont peu mélangés sur les joints de phases γ/δ , alors que c'est le cas après 10 h (c.f. partie IV.2.2.2). Cette évolution est imputable à l'arrêt de la croissance des $M_{23}C_6$, qui laisse le champ libre à la germination de Cr_2N au milieu des carbures. D'autre part la morphologie en bâtonnets des Cr_2N peut s'expliquer par le fait que la cohérence cristallographique entre les grains de la matrice et les Cr_2N est plus importante au niveau de la surface qu'au niveau de la pointe de ces derniers. Or la mobilité des interfaces cohérentes est plus lente que celle des interfaces incohérentes, et de ce fait, la croissance s'effectue principalement dans une direction [POR 92].

La précipitation de la phase σ dans le lean duplex 2101 étudié débute entre 10 h et 24 h de vieillissement à 690 °C. La germination de la phase σ se produit probablement à cause de l'enrichissement progressif de la ferrite δ en éléments σ -gènes lors de la croissance concomitante des précipités et de l'austénite γ_2 (c.f. représentation schématique figure IV.15 c)). En effet, lors de la transformation de la ferrite δ , l'austénite γ_2 , en plus de rejeter du chrome dans les précipités, rejette aussi des éléments α -gènes dans la ferrite δ adjacente, tandis que cette dernière rejette des éléments γ -gène dans l'austénite γ_2 . Les éléments α -gènes étant globalement σ -gènes, la ferrite δ à l'interface γ_2/δ devient sujette à la germination de la phase σ . Le carbone et l'azote étant peu solubles dans la phase σ [SOU 01, LEE 04], elle germe une fois que les teneurs en carbone et en azote dans la ferrite δ sont suffisamment faibles, absorbés par la précipitation des $M_{23}C_6$ et des Cr_2N . La phase σ germe en relation d'orientation avec l'austénite à l'interface γ_2/δ , car la cohérence cristallographique entre ces deux phases est supérieure à celle de la ferrite δ et de la phase σ (c.f. R.O. présentées en équations IV.1 et IV.2).

La phase σ croît ensuite dans la ferrite δ où les teneurs en éléments σ -gènes sont plus élevées que dans l'austénite γ . Cette croissance se

produit par le biais d'une seconde transformation de la ferrite δ , décrite par l'équation IV.6 (c.f. figure IV.15 *d*). Cette transformation est couramment observée dans les aciers duplex et est généralement décrite comme une décomposition de la ferrite δ par une réaction eutectoïde [NIL 92, NIL 93, LEE 99, VIL 06, PAD 09, LEE 11].



Lors de cette transformation, le chrome, et dans une moindre mesure le molybdène et le silicium, diffusent dans la phase σ tandis que le nickel diffuse dans l'austénite γ_2 . Compte tenu des fortes teneurs en chrome de la phase σ , celles-ci sont faibles dans l'austénite γ_2 qui se transforme complètement en martensite α'_2 lors de la trempe.

La transformation de phases présentée par l'équation IV.6 débute aux joints de phases γ/δ et le front de transformation se propage dans les grains de ferrite δ (c.f. encadrés figure IV.2 *d*). Entre 20 h et 350 h, environ 30 % de la ferrite δ subit cette transformation. La comparaison de la composition de la ferrite δ de l'état non-vieilli (c.f. tableau II.3) et des compositions des phases après 3 300 h de vieillissement à 690 °C (tableau IV.1) illustre bien les phénomènes de diffusion qui se sont produits lors de la transformation de la ferrite δ en phase σ et en austénite γ_2 . Mais les mesures de composition montrent aussi que la ferrite δ loin du front de transformation rejette du chrome et du molybdène dans la phase σ ainsi que du nickel et du manganèse dans l'austénite γ_2 . Lors du vieillissement, la ferrite δ est donc de plus en plus pauvre en chrome, molybdène, nickel et manganèse et est donc de moins en moins propice à se transformer en phase σ et en austénite γ_2 . Cet appauvrissement de la ferrite δ et la diminution de la force motrice qui en résulte est probablement la cause de la stabilisation de la fraction de ferrite δ observée pour des temps de vieillissement supérieurs à 350 h (c.f. figure IV.3). Ce point est d'ailleurs en contradiction avec les calculs Thermo-Calc[®], qui prévoient une dissolution complète de la ferrite δ à 690 °C (c.f. figure II.11).

La coalescence de la phase σ est aussi observée pour les temps de vieillissement les plus importants, qui entraîne un changement de sa morphologie et de celle de l'austénite γ_2 (c.f. figure IV.2 *d, e et f*).

Parallèlement, les temps de vieillissement sont suffisamment importants pour que la diffusion des éléments substitutionnels soit susceptible

IV. Vieillissement à haute température : 690 °C

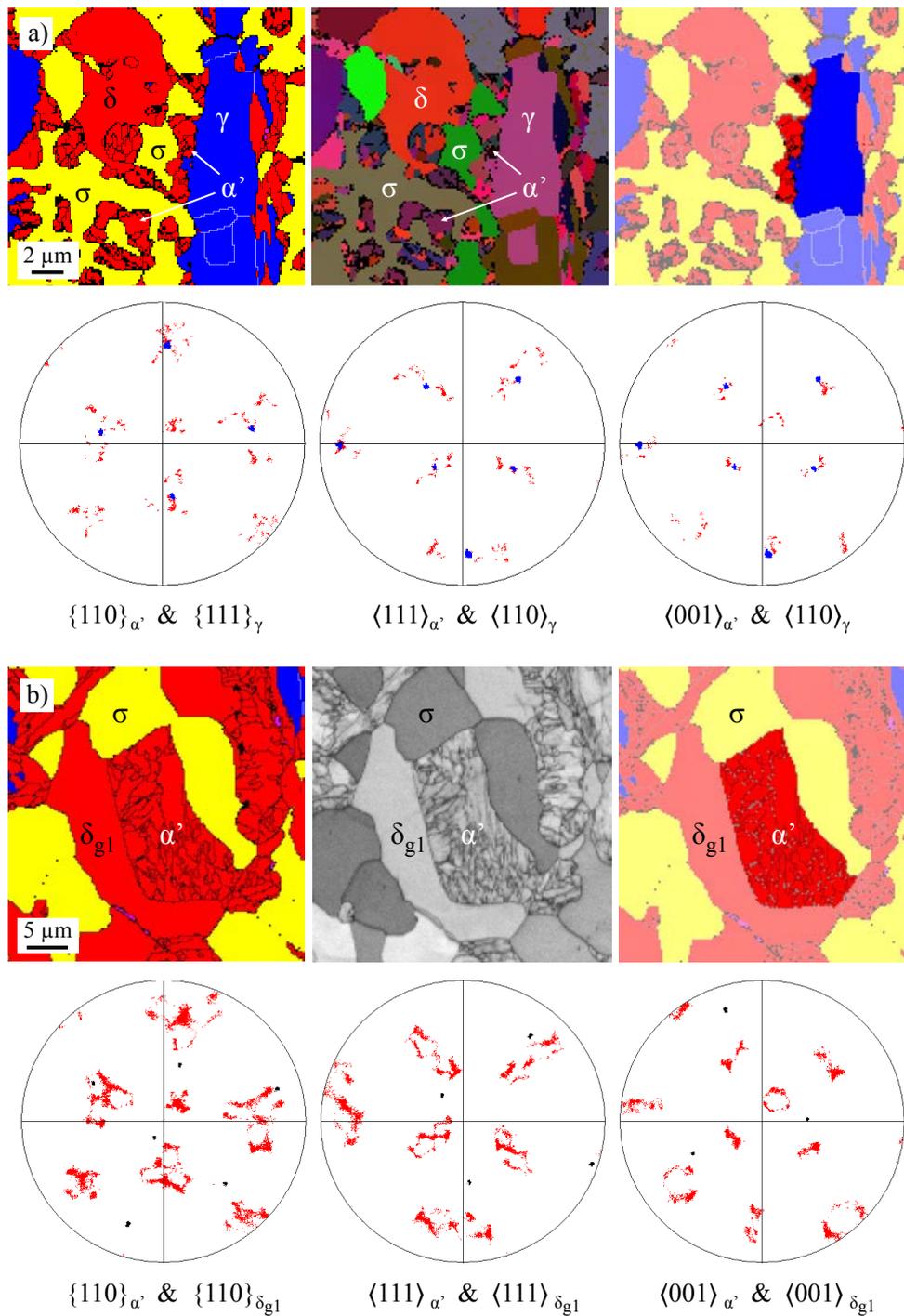


FIGURE IV.16 – Orientation des lattes de martensite α' : a) cartes EBSD de phases et d'angles d'Euler du lean duplex 2101 vieilli 120 h à 690 °C, et les figures de pôles correspondantes aux grains surlignés. b) cartes EBSD de phases et de contraste de bande du lean duplex 2101 vieilli 3 300 h à 690 °C, et les figures de pôles correspondantes aux lattes de martensites surlignées (Cartes : α' et δ en rouge, σ en jaune, γ en bleu et projections stéréographiques : α' en rouge, γ en bleu et δ_{gl} en noire).

d'entraîner des changements microstructuraux dans l'austénite γ . Celle-ci subit à son tour un appauvrissement, et se transforme localement en martensite α'_1 (c.f. figure IV.15). Ce mécanisme sera expliqué dans la partie IV.3.3 traitant des mécanismes régissant la microstructure aux joints de grains γ/γ . La figure IV.16 *a* permet d'illustrer la transformation de l'austénite γ_2 et de l'austénite γ primaire en martensite au niveau du joint de phases original γ/δ . Les projections stéréographiques correspondantes indiquent que le grain d'austénite γ adjacent est le grain parent de toutes les lattes de martensite (surlignées sur la figure IV.16 *a*). En effet, les relations d'orientations observées correspondent à une transformation de l'austénite en martensite cubique centrée (c.f. partie I.4.3). Sur la figure IV.16 *b*, le mécanisme de transformation de la ferrite δ est plus avancé et la carte EBSD représente une zone originellement ferritique. Les projections stéréographiques montrent aussi que l'ensemble des lattes de martensite sont issues d'un même grain d'austénite. Celui-ci n'est pas en relation d'orientation avec le grain de ferrite δ_{g1} voisin, bien qu'il ait probablement poussé dedans. Les données EBSD ne permettent cependant pas de définir sur quelle interface la germination du grain d'austénite γ parent s'est produite.

Dès quelques minutes de vieillissement à 690 °C, la précipitation aux interfaces γ/δ s'effectue suivant la réaction $\delta \rightarrow \gamma_2 + Cr_2N + M_{23}C_6$. Le chrome semble être l'élément qui limite cette transformation et la croissance des précipités. La croissance des $M_{23}C_6$ s'arrête rapidement, probablement car il n'y a plus de carbone disponible en solution solide. La germination de la phase σ se produit à l'interface γ_2/δ entre 10 h et 24 h, une fois que les teneurs en azote dans la ferrite δ sont suffisamment faibles. La précipitation de la phase σ entraîne la transformation $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$, où Cr et Mo sont absorbés par la phase σ et Ni et Mn sont absorbés par γ_2 . La transformation de la ferrite δ devient alors moins favorable et la cinétique de transformation diminue au delà de 350 h. La phase γ_2 , globalement appauvrie en éléments d'alliage se transforme en martensite α'_2 lors de la trempe

IV.3.2 Joints de grains δ/δ .

Les nitrures de type Cr_2N sont aussi observés aux joints de grains δ/δ dès quelques minutes à 690 °C (c.f. figure IV.17 b). Les raisons qui expliquent cette germination rapide sont similaires à celles évoqués à l'interface γ/δ . L'azote est sursaturé dans la ferrite δ à 690 °C et les cinétiques de diffusion dans la ferrite δ , l'énergie des interfaces δ/δ et la cohérence cristallographique entre les Cr_2N et la ferrite δ sont élevées (c.f. R.O. présentée en équation IV.3). La raison pour laquelle les M_{23}C_6 n'ont pas été observés à cette interface est probablement qu'ils n'ont pas d'affinités cristallographiques particulières avec la ferrite δ .

La précipitation de Cr_2N semble s'effectuer par un mécanisme de germination hétérogène et croissance classique. Aux joints triples, la précipitation de Cr_2N est plus importante tandis que la croissance des Cr_2N au niveau des interfaces δ/δ s'effectue le long de celles-ci, jusqu'à percoler et former une couche de précipités sur l'ensemble des interfaces δ/δ (c.f. figure IV.17 c). Les cinétiques de diffusion du chrome étant plus rapides dans la ferrite δ que dans l'austénite γ , la quantité de chrome disponible aux interfaces δ/δ est plus importante qu'aux interfaces γ/δ , du fait du voisinage entièrement ferritique. La cinétique de précipitation des Cr_2N est donc plus rapide, et leur taille est donc plus importante aux interfaces δ/δ qu'aux interfaces γ/δ , comme cela a été observé par analyses FIB-nt après 15 min de vieillissement (c.f. figure IV.12 a).

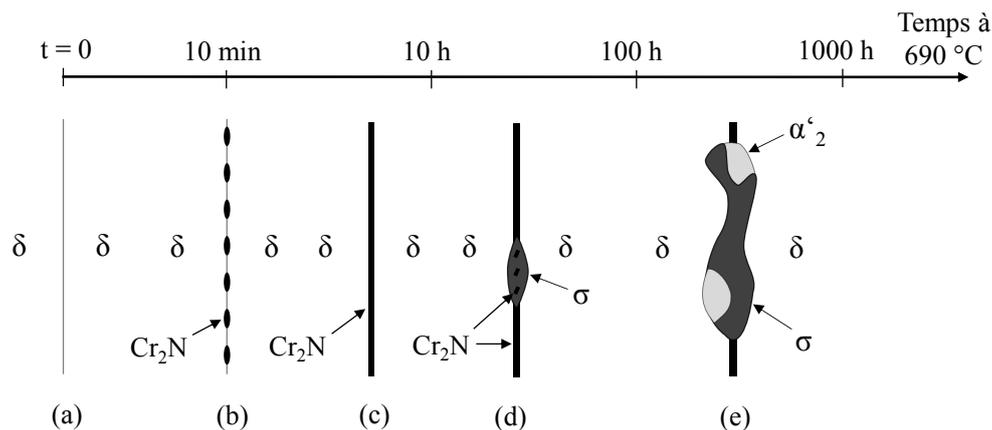


FIGURE IV.17 – Représentation schématique de l'évolution de la microstructure à l'interface δ/δ , lors du vieillissement du lean duplex 2101 à 690 °C suivi d'une trempe à l'eau.

Comme aux interfaces γ/δ , la diffusion du chrome peut donc être considérée comme le facteur limitant la croissance des Cr_2N aux interfaces δ/δ , puisque la diffusion de l'azote est beaucoup plus rapide. De ce fait, un appauvrissement local de la ferrite δ en chrome se produit au voisinage de l'interface δ/δ . Parallèlement, les teneurs en azote de la ferrite δ sont plus faibles que celles de l'austénite γ . Il est donc possible qu'après un certain temps de vieillissement à 690 °C, l'azote en sursaturation dans la ferrite δ ait totalement diffusé dans les Cr_2N . Afin d'approfondir cette hypothèse, la fraction atomique d'azote dans les Cr_2N est calculée avec l'équation F.5, dont le détail est donné dans l'annexe F.

Après 15 min de vieillissement à 690 °C, la fraction atomique $\psi_{\text{Cr}_2\text{N}}^{\text{N}}$ d'azote contenue dans les Cr_2N est de $0,02 \pm 0,07 \text{ \%}_{at}$. L'incertitude obtenue est très importante car l'incertitude sur $f_{v_{\text{Cr}_2\text{N}}}$ est élevée sur cet état vieilli. La fraction d'azote ψ_{δ}^{N} de la ferrite δ de l'état non-vieilli peut être calculée à partir de sa teneur en azote, de $0,1 \pm 0,2 \text{ \%}_{at}$ déterminée par microsonde (c.f. tableau II.3), et de $f_{n_{\delta}}$ donnée dans le tableau F.3. A l'aide de l'équation F.5 on obtient ainsi $\psi_{\delta}^{\text{N}} = 0,05 \pm 0,16 \text{ \%}_{at}$. Compte tenu des fortes incertitudes, rien ne peut être conclu sur cet état.

Cependant, $0,27 \pm 0,12 \text{ \%}_{at}$ d'azote se trouve dans les Cr_2N dans l'état vieilli 10 h. La cinétique de diffusion de l'azote étant plus rapide dans la ferrite δ que dans l'austénite γ , la solubilité plus faible et le flux d'azote provenant de la ferrite δ étant partagé entre les interfaces γ/δ et δ/δ , il est raisonnable de penser que la teneur en azote dans la ferrite δ a atteint la limite de solubilité. Ce n'est pas le cas dans l'austénite γ , puisque sur l'état non-vieilli, $\psi_{\gamma}^{\text{N}} = 0,58 \pm 0,14 \text{ \%}_{at}$, ce qui explique l'augmentation de la fraction volumique de Cr_2N observé lors du vieillissement. Dès lors, l'azote consommé par la croissance des Cr_2N aux interfaces δ/δ provient donc de l'austénite γ , via un mécanisme de diffusion longue distance.

Après 24 h de vieillissement, la phase σ est aussi observée aux joints de grains δ/δ . Un scénario est proposé pour expliquer le mécanisme de sa germination. Considérons qu'une fois que les teneurs en azote ont atteint la solubilité dans la ferrite δ , la diffusion de l'azote devient le facteur limitant la formation de Cr_2N , pour une raison de concurrence avec la croissance des Cr_2N aux interfaces γ/δ par exemple. Les concentrations en chrome pourraient alors s'homogénéiser, entraînant la disparition de l'appauvrissement local en chrome au niveau des interfaces δ/δ , engendré aux premiers stades de la précipitation. L'azote étant connu pour retarder

la précipitation de la phase σ [PAD 02, HUA 05], la germination de celle-ci débiterait une fois que les teneurs en azote sont suffisamment faibles et que les concentrations locales en chrome aux interfaces δ/δ sont de nouveau homogènes.

La phase σ germe à l'interface $\text{Cr}_2\text{N}/\delta$, en relation d'orientation avec la ferrite δ (c.f. équation IV.2). Elle croît le long de l'interface où la diffusion est plus rapide et s'étend dans les deux grains de ferrite δ adjacents, en absorbant le chrome de la ferrite δ et des Cr_2N (figure IV.17 d). La ferrite δ est donc appauvrie en chrome au voisinage de la phase σ , et enrichie en azote à cause de la dissolution des Cr_2N . Ces conditions sont favorables à la germination de l'austénite γ_2 . Une réaction similaire à celle décrite aux interfaces γ/δ , présentée par l'équation IV.6, est proposée :



Les mécanismes de diffusion sont similaires à ceux décrits dans la partie IV.3.1 et l'austénite γ_2 se transforme totalement en martensite α'_2 lors de la trempe.

La formation de phase σ dans les aciers duplex à partir de l'interface δ/δ est peu reportée dans la littérature, et généralement il est considéré que la germination de la phase σ se produit aux joints de phases γ/δ et qu'elle croît via une transformation eutectoïde qui avance dans les grains δ [PAD 09]. Villanueva *et al* [VIL 06] ont par ailleurs montré que les cinétiques de précipitation de la phase σ sont plus rapides dans les aciers duplex que dans les aciers ferritiques. En effet, la présence de l'austénite primaire favorise probablement la transformation de la ferrite δ en phase σ et en austénite γ_2 . Compte tenu de ces deux points et des mécanismes décrits précédemment, la configuration la plus favorable à la formation de la phase σ dans le lean duplex 2101 est une transformation de la ferrite δ en phase σ et en austénite γ_2 qui débute aux joints de phases γ/δ et qui se propage le long des joints de grains δ/δ , où les cinétiques de diffusion sont plus rapides, et où les Cr_2N fournissent de l'azote et du chrome, respectivement pour l'austénite γ_2 et la phase σ . Ce mécanisme semble relativement bien vérifié sur les cartes EBSD des états vieillis, bien que l'observation soit complexe du fait que la fraction de phase transformée est importante, d'autant plus que la troisième dimension n'est pas prise en compte.

La précipitation de Cr_2N aux interfaces δ/δ se produit dès quelques minutes de vieillissement à 690 °C, et ceux-ci croissent jusqu'à percoler et former une couche recouvrant l'interface. La germination de la phase σ se produit à l'interface entre 10 h et 24 h, une fois que les teneurs en azote dans la ferrite δ sont suffisamment faibles. Elle croît le long de l'interface δ/δ en absorbant les Cr_2N et l'azote est rejeté dans la ferrite δ . Ces conditions sont favorables à la transformation de la ferrite δ suivant la réaction $\delta + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \sigma + \gamma_2$. Ce mécanisme étant similaire à celui se produisant aux joints de phases γ/δ , cette transformation débute principalement au niveau des interfaces γ/δ et se propage le long des joints de grains δ/δ .

IV.3.3 Joints de grains γ/γ et précipitation dans γ .

La précipitation aux interfaces γ/γ est observée après 10 h de vieillissement à 690 °C. La cinétique de précipitation est plus lente que celles se produisant aux interfaces γ/δ et δ/δ car la diffusion est plus lente dans l'austénite. Pour un vieillissement de 10 h à 690 °C, une distance de diffusion radiale du chrome dans l'austénite γ d'environ 100 nm est calculée, ce qui correspond à un vieillissement d'environ 5 min à 690 °C dans la ferrite δ (c.f. figure IV.14), en cohérence avec les premiers stades de la précipitation observés sur ces différentes interfaces.

Lors du vieillissement, la précipitation a d'abord été observée aux joints de grains γ/γ , en particulier aux joints triples, puis aux joints de macles et enfin dans les grains d'austénite γ , en accord avec les énergies d'interfaces de plus en plus faibles de ces trois sites de germination [SIM 96, LEE 06] (c.f. figure IV.18). Les précipités ont été indexés comme des Cr_2N , en relation d'orientation avec l'austénite γ (c.f. équation IV.4). Bien que l'interface γ/γ soit aussi favorable à la précipitation de M_{23}C_6 , ceux-ci n'ont pas été détectés aux joints de grains γ/γ . Compte tenu des cinétiques de diffusion des atomes interstitiels élevées à 690 °C (c.f. figure IV.14), il est probable que l'ensemble du carbone disponible dans le lean duplex 2101 non-vieilli ait déjà été consommé par la précipitation de M_{23}C_6 aux joints de phases γ/δ après 10 h de vieillissement, comme expliqué dans la partie IV.3.1. La précipitation de M_{23}C_6 aux

interfaces γ/γ est donc peu probable.

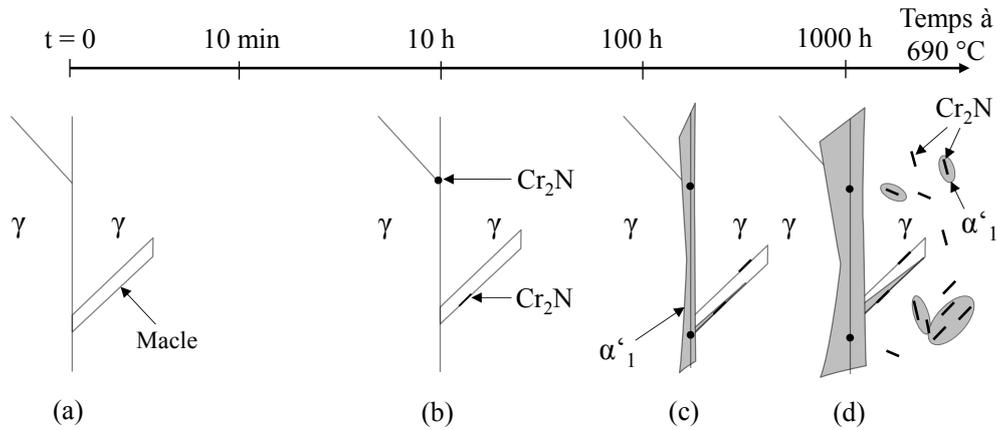


FIGURE IV.18 – Représentation schématique de l'évolution de la microstructure à l'interface γ/γ , lors du vieillissement du lean duplex 2101 à 690 °C suivi d'une trempe à l'eau.

Comme aux deux autres types d'interface, la précipitation des Cr_2N entraîne un appauvrissement local en chrome aux joints de grains γ/γ , via un mécanisme de diffusion volumique. L'austénite γ localement appauvrie en chrome et globalement appauvrie en azote et en carbone par la précipitation aux trois interfaces, devient instable au voisinage de l'interface γ/γ et se transforme en martensite α'_1 lors de la trempe (c.f. figure IV.2 d). L'appauvrissement en chrome de l'austénite γ primaire est cependant plus faible que celui de l'austénite γ_2 , comme le montrent les mesures chimiques sur les martensites α'_1 et α'_2 après 3 300 h (c.f. tableau IV.1).

A partir du bilan de masse du chrome, il est possible de déterminer la cause de l'appauvrissement de l'austénite γ aux joints de grains γ/γ . Ce calcul est effectué sur l'état 3 300 h à 690 °C, où le maximum de martensite α'_1 a été observé. La fraction atomique Ψ_p^{Cr} de chrome rejetée ou absorbée par une fraction de phase p , par rapport à la phase mère p_m dont elle est issue, peuvent ainsi être calculées pour chaque phase, en utilisant l'équation F.6 :

$$\Psi_p^{Cr} = (X_p^{Cr} - X_{p_m}^{Cr})f_{n_p}$$

Où p représente la phase étudiée, la phase σ par exemple, et p_m la phase mère dont elle est issue, la ferrite δ de l'état non-vieilli dans ce cas. Le

détail des calculs est donné dans l'annexe F. La phase σ et les précipités ont ainsi absorbé du chrome, tandis que les deux types de martensite et la ferrite δ en ont donné. Les résultats obtenus sont $\Psi_{pp}^{Cr} = 0,51 \pm 0,20 \text{ ‰}_{at}$, $\Psi_{\sigma}^{Cr} = 2,10 \pm 0,34 \text{ ‰}_{at}$, $\Psi_{\delta}^{Cr} = -0,46 \pm 0,14 \text{ ‰}_{at}$, $\Psi_{\alpha'_1}^{Cr} = -0,84 \pm 0,16 \text{ ‰}_{at}$, $\Psi_{\alpha'_2}^{Cr} = -0,97 \pm 0,33 \text{ ‰}_{at}$. Le bilan de masse total est donc de $2,3 \pm 0,6 \text{ ‰}_{at}$ de chrome rejeté, pour $2,6 \pm 0,5 \text{ ‰}_{at}$ de chrome absorbé. Compte tenu des incertitudes expérimentales, au niveau des mesures de composition, de l'homogénéité des phases et des fractions volumiques mesurées, ce résultat valide nos observations locales à l'ensemble du matériau.

Ce calcul montre aussi que le chrome de l'austénite γ primaire est absorbé par la phase σ . En effet, les Cr_2N qui ont germé tardivement dans l'austénite γ ne peuvent pas être la seule source d'appauvrissement. Après 3 300 h, l'ensemble des précipités a absorbé $0,51 \pm 0,20 \text{ ‰}_{at}$. En utilisant l'équation F.6 et les tableaux F.2 et F.3, il est possible de calculer $\Psi_{\text{Cr}_2\text{N}}^{Cr}$ sur l'état 10 h, égal à $0,35 \pm 0,16 \text{ ‰}_{at}$. La différence entre les $\Psi_{\text{Cr}_2\text{N}}^{Cr}$ de l'état 3 300 h et 10 h, qui peut engendrer la déstabilisation de l'austénite γ primaire, donne $0,16 \pm 0,26 \text{ ‰}_{at}$ en maximisant l'incertitude, alors que $\Psi_{\alpha'_1}^{Cr} = -0,84 \pm 0,16 \text{ ‰}_{at}$. La formation de la phase σ , dont les fractions volumiques et les teneurs en chrome sont élevées, apparaît donc comme le mécanisme prédominant qui cause l'appauvrissement de l'austénite γ et sa transformation en martensite α'_1 lors du refroidissement.

La croissance et la coalescence de la phase σ dans la ferrite δ absorbent le chrome au niveau des joints de grains γ/γ via un mécanisme de diffusion intergranulaire. Les cinétiques de diffusion associées sont beaucoup plus rapides que lors de la diffusion volumique. Le chrome diffuse dans le volume des grains d'austénite γ jusqu'aux joints de grains γ/γ , puis diffuse le long de ceux-ci et alimente la phase σ . Ce mécanisme est schématisé par la figure IV.19.

Des profils MEB-EDS au niveau des joints de grains γ/γ ont montré que la largeur de la zone déchromée après 120 h à 690 °C est environ de $0,5 \mu\text{m}$, distance qui correspond à la largeur de la martensite α'_1 observée aux interface γ/γ sur les cartes EBSD. De même la largeur de α'_1 après 3 300 h est d'environ $1 \mu\text{m}$. Ces distances sont cohérentes avec les ordres de grandeur de distance de diffusion volumique du chrome dans l'austénite γ après 120 h et 3 300 h à 690 °C (c.f. figure IV.14).

Le chrome est donc bien l'élément qui régit la transformation de l'austénite γ en martensite α'_1 , puisque celui-ci augmente la stabilité de l'aus-

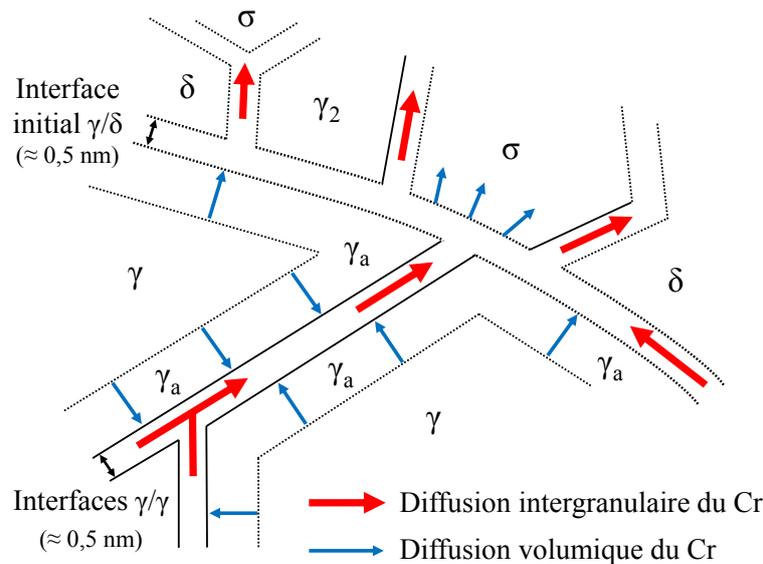


FIGURE IV.19 – Schéma des mécanismes de diffusion se produisant à l'interface γ/γ , induits par la croissance de la phase σ .

ténite vis-à-vis de la transformation martensitique lors de la trempe (partie I.4.3). Cette affirmation est accréditée par les mesures de composition EDS des éléments substitutionnels (c.f. tableau IV.1) qui montrent que la seule différence observée entre l'austénite γ et la martensite α'_1 est la teneur en chrome, compte tenu des incertitudes (c.f. tableau II.3). Ces résultats montrent la faible tolérance sur la teneur en chrome de l'austénite γ du lean duplex 2101, vis-à-vis de la stabilité à la transformation martensitique.

Des expériences complémentaires sur l'état 3 300 h 690 °C ont montré qu'après une trempe à l'eau, un refroidissement à l'air ou une trempe à l'azote liquide, les fractions de martensite et d'austénite γ sont identiques, compte tenu des incertitudes. La température finale et la vitesse de refroidissement n'influençant pas la transformation martensitique, les températures M_s et M_f correspondantes sont donc comprises entre 690 °C et la température ambiante.

La figure IV.20 montre la précipitation intragranulaire de Cr_2N dans l'austénite γ . Celle-ci entraîne aussi un appauvrissement de l'austénite γ en chrome. La transformation martensitique de γ en α' se produit donc lors du refroidissement, autour des précipités à l'intérieur des grains d'austénite γ . Comme expliqué dans la partie IV.3.2, le grain d'austénite γ parent de chaque latte de martensite peut être retrouvé, à partir

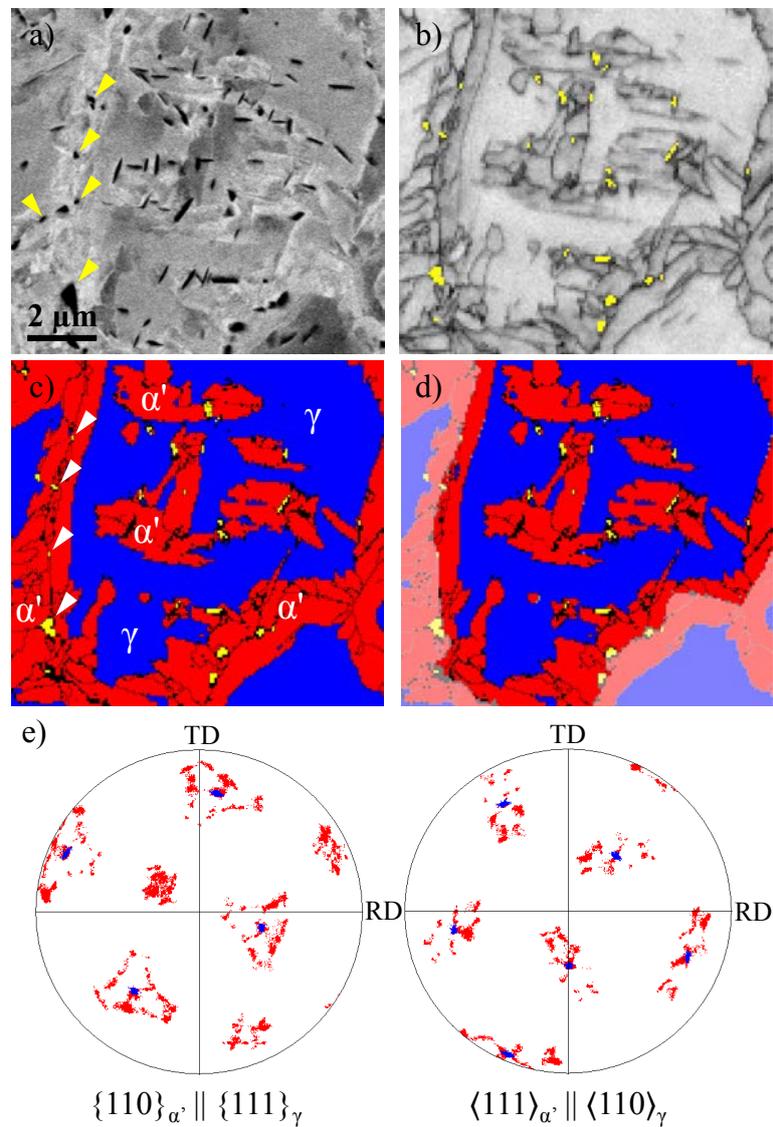


FIGURE IV.20 – Microstructure de l’austénite du lean duplex 2101 après 300 h de vieillissement à 690 °C ; a) est une image MEB-BSE où les Cr₂N le long de l’interface original γ/γ et les Cr₂N intragranulaires apparaissent plus foncés ; b) et c) sont respectivement les cartes EBSD de contraste de bandes (avec les Cr₂N indexés en jaune) et de phases (γ en bleu, α'_1 en rouge et Cr₂N en jaune) ; e) représente les figures de pôle (F.P.) correspondantes aux lattes de martensite et au grain d’austénite parent surlignés sur la carte EBSD d). Les symboles continus observés sur ces F.P. sont caractéristiques de la transformation d’une phase c.f.c. en phase c.c. [CAY 13].

de l'orientation de cette dernière. La relation d'orientation et les symboles continus observés sur les figures de pôles montrent bien que l'ensemble des lattes de martensite surlignées sur la figure IV.20 *d* sont issues du grain d'austénite γ surligné (c.f. partie I.4.3).

Les nitrures observés dans l'austénite γ non-transformée, sont précisément indexés avec la relation d'orientation décrite par l'équation IV.4. Leur plan (0001) est donc parallèle au plan (111) de l'austénite γ . En reportant la direction de ces précipités sur la projection stéréographique, la trace de ces derniers est aussi obtenue. Pour les trois directions de précipités observées sur la figure IV.20 *a*, les traces correspondent à un plan (111) de l'austénite γ . Ces précipités intragranulaires ont donc une morphologie de disque, dont la croissance s'effectue le long des plans (111) de l'austénite γ . Les Cr_2N intragranulaires observés dans la martensite α'_1 présentent de légères désorientations avec le grain d'austénite γ dans lequel ils ont germé et crû, par rapport à la relation d'orientation habituellement observée entre les Cr_2N et l'austénite γ (c.f. équation IV.4). Les Cr_2N sont par contre en relation d'orientation avec la martensite α'_1 , décrite par l'équation IV.3. Une hypothèse qui peut expliquer ce phénomène serait que les Cr_2N ont subi une rotation lors de la transformation martensitique, pendant la trempe. Il serait intéressant d'effectuer des analyses complémentaires pour valider cette hypothèse.

La précipitation de Cr_2N aux interfaces γ/γ se produit après plusieurs heures de vieillissement à 690 °C, tandis qu'aucun M_{23}C_6 n'est observé. Pour des temps plus importants, les Cr_2N sont aussi observés aux joints de macles, puis intragranulairement sur l'état 3 300 h. L'austénite γ appauvrie en chrome au voisinage des nitrures se transforme en martensite α'_1 lors du refroidissement. Un bilan de masse de chrome montre cependant que la précipitation de Cr_2N n'est pas suffisante pour expliquer cet appauvrissement de l'austénite γ en chrome. Une partie du chrome de l'austénite γ alimente la précipitation de la phase σ via de la diffusion intergranulaire. Ces analyses confirment que les mécanismes se produisant aux différentes interfaces ne sont pas indépendants.

IV.4 Evolution microstructural globale et influence sur le PTE

Les mesures de PTE ont initialement permis de choisir judicieusement les états vieillis à caractériser. A l'aide des observations microstructurales correspondantes, les mécanismes de précipitation et de transformation de phases ont ainsi pu être décrit, à chaque interface. Ces derniers ne sont cependant pas complètement indépendants. Dans cette partie, l'évolution de la microstructure du lean duplex 2101 lors du vieillissement à 690 °C est revue dans sa globalité et corrélée aux mesures de PTE présentées sur les courbes de la figure IV.1. On s'appuiera sur ces dernières et sur la figure IV.21 qui schématise la séquence globale de l'évolution de la microstructure du lean duplex 2101 lors du vieillissement.

Sur l'état non-vieilli, seules la ferrite δ et l'austénite γ ont été observées (figure IV.21 a), ainsi qu'une très faible fraction de $M_{23}C_6$ et d'inclusions, non représentées (c.f. partie II.2.1). Dès les premiers instants de vieillissement, une diminution de PTE m_0 a été mesurée. Plusieurs hypothèses ont été avancées et des expériences complémentaires réalisées pour tenter d'expliquer ce phénomène (c.f. annexe A.3). Cette diminution de PTE serait éventuellement due à une remise en solution de carbone et d'azote, qui auraient antérieurement ségrégués lors de la trempe industrielle.

L'augmentation du PTE m_1 , entre 7 min et 1 h, est directement liée à la précipitation de Cr_2N aux interfaces γ/δ et δ/δ , et dans une moindre mesure à celle de $M_{23}C_6$ aux interfaces γ/δ (figure IV.21 b). En effet, bien que le chrome en solution solide ait un léger effet positif sur le PTE du fer, le carbone et l'azote en solution ont un fort effet négatif, largement prédominant (c.f. partie II.1.2.1). De ce fait, la précipitation de carbures et de nitrures entraîne une diminution des concentrations en solution solide et donc une augmentation du PTE. L'effet positif engendré par la précipitation de $M_{23}C_6$ sur le PTE a aussi été observé par Cabalero *et al* [CAB 04] sur des aciers martensitiques.

La croissance des précipités s'accompagne d'un mécanisme de transformation de la ferrite δ en austénite secondaire γ_2 (c.f. équation IV.5). La croissance des $M_{23}C_6$ s'arrête néanmoins après 15 min de vieillissement, au contraire de celle des Cr_2N qui se poursuit au-delà. L'austénite γ_2 ,

IV. Vieillissement à haute température : 690 °C

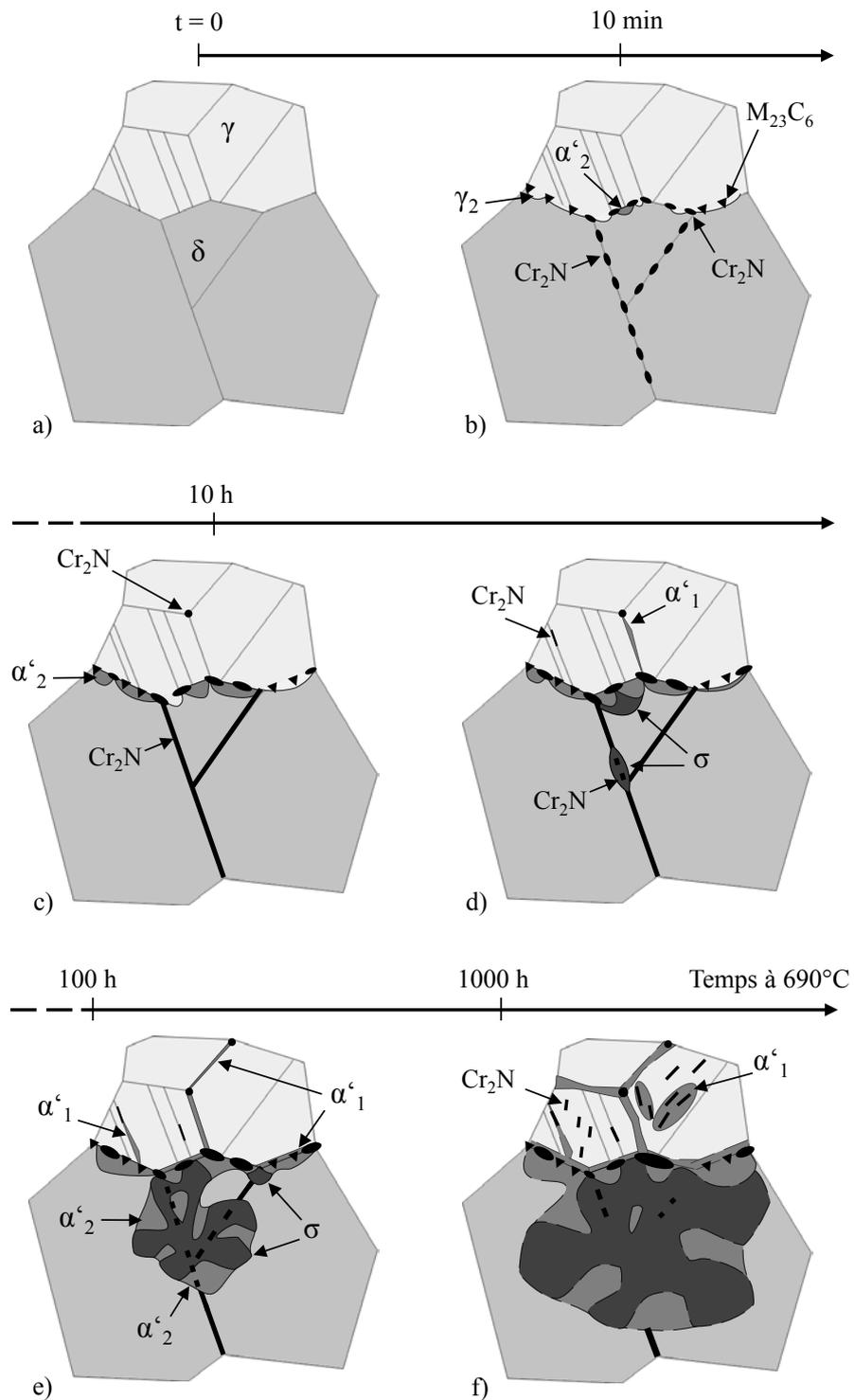


FIGURE IV.21 – Représentation schématique de l'évolution globale de la microstructure du lean duplex 2101, lors du vieillissement à 690 °C suivi d'une trempe à l'eau.

appauvrie en chrome, se transforme partiellement en martensite α'_2 lors du refroidissement, comme représenté sur la figure IV.21 *c*. Aux environs de 10 h de vieillissement, les cinétiques de diffusion du chrome dans l'austénite γ sont suffisantes pour que des Cr_2N précipitent aussi aux interfaces γ/γ , mais avec une plus faible densité qu'aux autres interfaces.

Pour des temps de vieillissement compris entre 10 et 24 h, la phase σ germe aux interfaces γ/δ et δ/δ (figure IV.21 *d*). La croissance de cette dernière se produit par le biais d'une seconde transformation de la ferrite $\delta \rightarrow \gamma_2 + \sigma$, qui entraîne la forte chute de PTE m_2 observée entre 10 h et 150 h. Dans cette gamme de temps de vieillissement, l'effet de la transformation de la ferrite δ en phase σ et en martensite α'_2 sur le PTE est prépondérant sur les effets des autres mécanismes, telle que la croissance des précipités. Cette chute de PTE lors de la précipitation de phase σ a aussi été reportée par Lara *et al* [LAR 11] lors du vieillissement d'un acier duplex 2205.

La précipitation de la phase σ débute principalement aux joints de phases γ/δ et se propage le long des joints de grains δ/δ , en absorbant les Cr_2N qui s'y trouvaient. Compte tenu du fait que la croissance des Cr_2N s'observe continuellement lors du vieillissement (c.f. figure IV.12), cette dissolution est probablement la cause du plateau observé entre 10 h et 350 h sur la courbe représentant l'évolution de la fraction de précipités (c.f. figure IV.13).

La croissance et la coalescence de la phase σ entraînent aussi un appauvrissement de l'austénite γ en chrome, par un mécanisme de diffusion intergranulaire. L'austénite γ appauvrie au niveau des joints de phases γ/δ et des joints de grains γ/γ se transforme en martensite α'_1 lors du refroidissement (figure IV.21 *e*). La forte augmentation de la fraction de martensite (α'_1) au détriment de l'austénite γ est la cause de la forte augmentation de PTE m_3 observée pour des temps de vieillissement à 690 °C compris entre 250 h et 3 300 h. Dans cette fourchette de temps de vieillissement, l'effet de cette transformation martensitique sur le PTE est donc plus important que l'effet de la croissance et de la coalescence de la phase σ . Il est plausible que la précipitation de Cr_2N intragranulaire dans les grains d'austénite γ contribue aussi à l'augmentation de PTE m_3 , mais son influence doit être beaucoup plus faible que celle de la transformation martensitique, au regard de l'augmentation du PTE m_1 . De plus, les coefficients d'influence de l'azote en solution solide

dans l'austénite sont beaucoup plus faibles que dans la ferrite [LAS 05]. L'effet escompté de la précipitation des Cr₂N dans l'austénite γ sur le PTE est donc nettement plus faible que l'augmentation de PTE m_1 observée pour la précipitation aux interfaces γ/δ et δ/δ . Cette précipitation intragranulaire et la coalescence des Cr₂N aux interfaces γ/δ sont probablement la cause de l'augmentation de la fraction de précipités observée sur l'état 3 300 h (c.f. figure IV.13). La microstructure finale après plusieurs milliers d'heures de vieillissement à 690 °C est ainsi schématisée par la figure IV.21 *f*.

L'influence des différentes phases sur le PTE du matériau peut être précisée en utilisant une loi des mélanges (c.f. partie II.1.2.1). Cette loi spécifie que si les conductivités électriques des phases sont du même ordre de grandeur et que la texture du matériau est isotrope, alors le PTE varie proportionnellement avec les fractions volumiques de chaque phase. En considérant que le PTE du lean duplex 2101 suit une loi des mélanges lors du temps de vieillissement t , alors celui-ci peut s'écrire :

$$S(t) = f_{v_\gamma}(t) S_\gamma + f_{v_\delta}(t) S_\delta + f_{v_\sigma}(t) S_\sigma + f_{v_{M_{23}C_6}}(t) S_{M_{23}C_6} + f_{v_{Cr_2N}}(t) S_{Cr_2N} + (1 - (f_{v_\gamma}(t) + f_{v_\delta}(t) + f_{v_\sigma}(t) + f_{v_{M_{23}C_6}}(t) + f_{v_{Cr_2N}}(t))) S_{\alpha'} \quad (IV.8)$$

Où S_p est le PTE spécifique d'une phase p , et f_{v_p} sa fraction volumique. Les courbes des fractions volumiques des phases sont déduites des mesures expérimentales, par ajustement à l'aide de lois sigmoïdales pour l'austénite γ , la ferrite δ et la phase σ (c.f. figure IV.22 *a*). La fraction de précipités est ajustée par une double loi sigmoïdale afin de rendre compte du palier observé expérimentalement et est multipliée par dix sur la figure IV.22 *a* pour une meilleure visualisation. Enfin, la fraction volumique de martensite α' en fonction du temps sera considérée égale à la différence entre la fraction volumique totale et la somme des fractions volumiques ajustées de toutes les phases, soit $f_{\alpha'}(t) = 1 - (f_{v_\gamma}(t) + f_{v_\delta}(t) + f_{v_\sigma}(t) + f_{v_{M_{23}C_6}}(t) + f_{v_{Cr_2N}}(t))$.

L'influence intrinsèque des précipités sur le PTE peut être négligée dans la loi des mélanges, du fait de leur faible fraction volumique [KLE 06]. Mais l'effet de l'appauvrissement de la solution solide causé par la précipitation ne peut pas être négligé (c.f. partie II.1.2.1). En effet, dans l'équation IV.8, le PTE de chaque phase est considéré comme

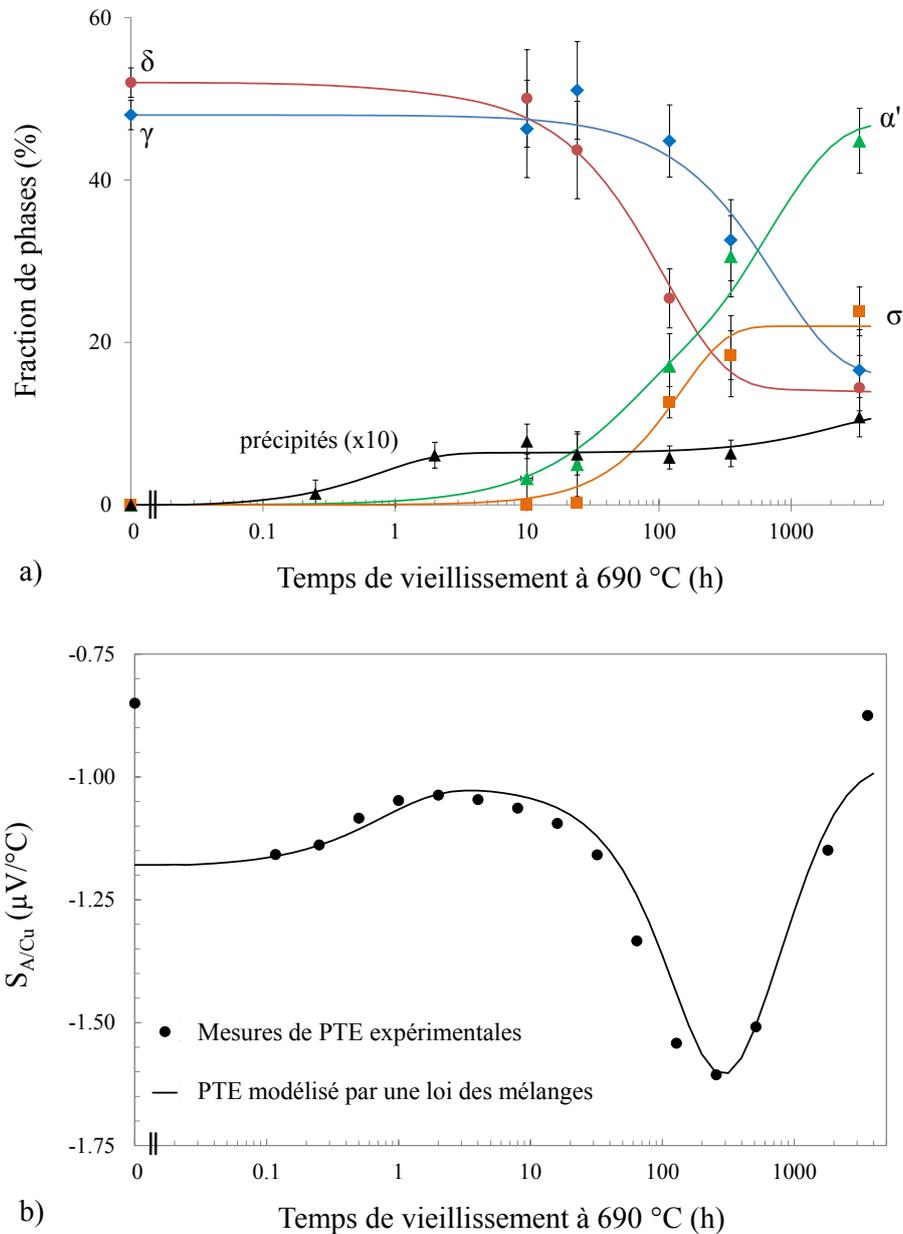


FIGURE IV.22 – Simulation de l'évolution du PTE du lean duplex 2101 lors du vieillissement à 690 °C. a) représente les fractions de phases expérimentales ajustées et b) représente les mesures expérimentales de PTE et le PTE obtenu à partir de l'équation IV.10, pour $S_{\delta/Cu} = 0,85 \mu V \cdot ^\circ C^{-1}$, $S_{\gamma/Cu} = -2,7 \mu V \cdot ^\circ C^{-1}$, $S_{\sigma/Cu} = -3,5 \mu V \cdot ^\circ C^{-1}$, $S_{\alpha'/Cu} = 0,3 \mu V \cdot ^\circ C^{-1}$ et $S_{ss} = 26 \mu V \cdot ^\circ C^{-1}$.

constant. En réalité, ce n'est pas le cas car la composition des phases varie lors du vieillissement, excepté pour la phase σ et les précipités. Afin de rendre compte de l'effet de la précipitation de carbures et de nitrures sur la composition de la solution solide des phases α' , δ et γ , un terme S_{ss} proportionnel à la fraction de précipités est ajouté à l'équation IV.8 qui devient :

$$S(t) = f_{v_\gamma}(t) S_\gamma + f_{v_\delta}(t) S_\delta + f_{v_\sigma}(t) S_\sigma + f_{pp}(t) S_{ss} + f_{\alpha'}(t) S_{\alpha'} \quad (\text{IV.9})$$

Où f_{pp} est la fraction volumique de Cr_2N et M_{23}C_6 . Dans cette équation, on considère que l'influence de la précipitation de la phase σ sur la composition de la solution solide est incluse dans le PTE S_σ de la phase σ , et les phénomènes de diffusion qui se produisent entre l'austénite γ , la ferrite δ et l'austénite γ_2 (c.f. partie IV.3.1) sont négligés.

Pour terminer, nous avons montré que la diminution de PTE m_0 n'est pas dû à un phénomène de précipitation ou de transformation de phases et n'est effective qu'aux premiers instants. Cette diminution de PTE est prise en compte en ajoutant une constante de $-0,32 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$ à l'équation précédente. Le PTE S_A de l'alliage étant mesuré par rapport au cuivre sur l'appareil utilisé (c.f. partie II.1.2.2), l'équation IV.9 peut alors s'écrire :

$$S_{A/Cu}(t) = -0,32 + f_{v_\gamma}(t) S_{\gamma/Cu} + f_{v_\delta}(t) S_{\delta/Cu} + f_{v_\sigma}(t) S_{\sigma/Cu} + f_{pp}(t) S_{ss} + f_{\alpha'}(t) S_{\alpha'/Cu} \quad (\text{IV.10})$$

Auger *et al* [AUG 95] ont montré, en faisant varier la composition, que le PTE d'un acier austéno-ferritique varie linéairement avec la fraction de ferrite δ à température ambiante. Ils en déduisent une différence entre le PTE spécifique de l'austénite γ et celui de la ferrite δ de $S_\delta = S_\gamma + 3,55 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$. Le PTE du lean duplex 2101 non vieilli, composé de 48 % d'austénite γ et de 52 % de ferrite δ , est de $-0,85 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$ par rapport au cuivre. En appliquant l'expression précédente, les valeurs de $S_{\delta/Cu}$ et $S_{\gamma/Cu}$ peuvent être déduites, et sont respectivement de $0,85 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$ et $-2,7 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$. La valeur du PTE spécifique de l'austénite γ est cohérente avec la littérature [LEB 96], ainsi qu'avec des mesures de PTE réalisées sur des aciers austénitiques 316L, 304L et 301LN, pour lesquelles des valeurs moyennes de $-2,65 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$, $-2,7 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$ et $-2,8 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$

ont respectivement été mesurées pour ces 3 nuances.

Les coefficients $S_{\sigma/Cu}$, $S_{\alpha'/Cu}$ et S_{ss} de l'équation IV.10 ont ensuite été ajustés, afin de faire correspondre les mesures expérimentales de PTE et le modèle basé sur une loi des mélanges, dont les fractions de phases sont exposées sur la figure IV.22 *a*. Le résultat obtenu est présenté sur la figure IV.22 *b*.

Compte tenu des incertitudes et des différentes hypothèses émises, le modèle décrit par l'équation IV.10 n'est pas quantitatif, en particulier car il ne prend pas précisément en compte les changements de composition des phases lors du vieillissement. Cependant, d'un point de vue qualitatif il permet de dégager l'influence générale des différentes phases sur le PTE, ainsi qu'une estimation de leurs PTE spécifiques.

Le PTE spécifique $S_{\alpha'/Cu}$ de la martensite α' est compris entre le PTE de l'austénite γ et celui de la ferrite δ , mais est plus proche de ce dernier. La martensite a une structure c.c. et est magnétique, tout comme la ferrite δ , mais contient une densité de dislocations plus importante. Or les dislocations ont un effet négatif sur le PTE du fer. La valeur obtenue pour $S_{\alpha'/Cu}$, légèrement inférieure à $S_{\delta/Cu}$, semble donc cohérente. Le PTE spécifique de la phase σ est légèrement inférieur à celui de l'austénite γ , d'après l'ajustement des valeurs expérimentales. A notre connaissance il n'existe aucune valeur du PTE spécifique de la phase σ dans la littérature, et ce serait donc une première estimation du PTE spécifique de cette phase. Il est tout de même important de re-préciser que dans ce modèle, le terme $S_{\sigma/Cu}$ inclut probablement le changement de composition de la solution solide causé par la précipitation de la phase σ . Cet effet pourrait éventuellement être déterminé pour la ferrite δ car les coefficients d'influence des différents éléments d'alliage sur le PTE du fer pur sont relativement bien connus (c.f. partie II.1.2.1), mais ce n'est pas le cas pour les coefficients d'influence dans l'austénite γ . Cependant, la composition de cette phase varie relativement peu lors du vieillissement, et les mesures de PTE réalisées sur les aciers 316, 304 et 301 ont aussi montré que le PTE de l'austénite γ semble moins dépendant de la composition que le PTE de la ferrite δ . Il serait intéressant de vérifier l'équation IV.10 lors de vieillissements isothermes du lean duplex 2101 à d'autres températures et lors du vieillissement isothermes d'autres aciers duplex, pour confirmer les PTE spécifiques obtenus pour les différentes phases.

Lors du vieillissement du lean duplex 2101 à 690 °C, le coefficient S_{ss} entraîne la première augmentation du PTE m_1 . Celle-ci est attribuée au départ de l'azote et du carbone de la solution solide de ferrite δ , compte tenu du fort effet négatif de ces éléments sur le PTE de la ferrite. La diminution de PTE m_2 est causée par transformation de la ferrite δ en phase σ et martensite α'_2 et l'augmentation m_3 par la transformation martensitique de l'austénite γ primaire en martensite α'_1 . La figure IV.22 et l'équation IV.10 permettent de préciser les effets de chaque phases sur les évolutions de PTE m_2 et m_3 . La diminution de PTE causée par la diminution de la fraction de ferrite δ et surtout par la précipitation de la phase σ prédomine sur l'augmentation de PTE causée par la formation de martensite α' , d'où la diminution de PTE m_2 . Pour des temps de vieillissement supérieurs à 100 h, la diminution de la fraction d'austénite γ entraîne aussi une augmentation du PTE, qui s'ajoute à celle engendrée par l'augmentation de la fraction de martensite α' lors de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$. Celle-ci vient donc contrebalancer la diminution du PTE engendrée par la transformation de la ferrite δ , jusqu'à ce que l'effet de la transformation martensitique devienne prédominant et entraîne l'augmentation de PTE m_3 , lorsque les fractions de ferrite δ et de phase σ commencent à se stabiliser.

Des cinétiques de vieillissement isothermes ont aussi été suivies par mesures de PTE à d'autres températures. Ces résultats sont présentés dans l'annexe A.2. Ils sont cohérents avec la courbe de PTE à 690 °C et avec les courbes TTT du lean duplex 2101 référencées dans la littérature [LIL 08b].

L'influence de la précipitation et des transformations de phases sur le PTE du lean duplex 2101 lors du vieillissement à 690 °C a été étudié. La première augmentation de PTE m_1 est due au départ de l'azote et du carbone de la solution solide à cause de la précipitation de Cr_2N et de M_{23}C_6 , la forte diminution m_2 est causée par la transformation de la ferrite δ en phase σ et en austénite γ_2 transformée en martensite α'_2 et enfin, l'augmentation de PTE pour des temps supérieurs à 250 h est causée par la transformation martensitique de l'austénite γ en martensite α'_1 . Le PTE mesuré expérimentalement en fonction du temps de vieillissement est relativement bien simulé par une loi des mélanges. Les PTE spécifiques des phases ainsi estimés sont $S_{\delta/Cu} = 0,85 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$, $S_{\gamma/Cu} = -2,7 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$, $S_{\sigma/Cu} = -3,5 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$, $S_{\alpha'/Cu} = 0,3 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$, auquel est ajouté un terme de changement de composition de la solution solide, $S_{ss} = 26 \mu\text{V}.\text{°C}^{-1}$.

Conclusion

Lors du vieillissement à 690 °C, des nitrures de type Cr_2N précipitent sous forme de bâtonnets le long des interfaces γ/δ et δ/δ , de même que des carbures de types M_{23}C_6 de forme triangulaire, uniquement aux joints de phases γ/δ . Les M_{23}C_6 germent et croissent en relations d'orientation avec le grain d'austénite γ , tandis que les Cr_2N sont en relation d'orientation au niveau d'une interface avec un des deux grains adjacents.

Cette précipitation entraîne une transformation, contrôlée par la diffusion du chrome, de la ferrite δ en austénite secondaire γ_2 et en précipités. L'austénite γ_2 , appauvrie en chrome à cause de la précipitation, est métastable et se transforme partiellement en martensite α'_2 lors de la trempe. La croissance des M_{23}C_6 s'arrête dès 15 min de vieillissement, tandis que la croissance des Cr_2N à l'interface γ/δ continue lors de l'ensemble du vieillissement. Aux interfaces δ/δ , les Cr_2N croissent jusqu'à former une couche de précipités qui recouvre les joints de grains δ/δ . La diminution des teneurs en azote et en chrome dans la solution solide, engendrée par la précipitation, entraîne une augmentation du PTE.

A partir de temps de vieillissement compris entre 10 h et 24 h, la

phase σ commence à précipiter, majoritairement aux interfaces γ_2/δ en relation d'orientation avec l'austénite, et dans une moindre mesure aux interfaces δ/δ . Sa croissance engendre une seconde transformation de la ferrite δ en γ_2 et en phase σ , puis l'appauvrissement en chrome de l'austénite γ primaire, via un mécanisme de diffusion intergranulaire. L'austénite γ ainsi appauvrie se transforme en martensite α'_1 lors du refroidissement.

La diminution de la fraction de ferrite δ et la précipitation de la phase σ entraînent une forte chute du PTE entre 10 h et 120 h de vieillissement, tandis que la diminution de la fraction d'austénite γ et la formation de martensite α' génère une forte remontée du PTE, d'environ 250 h à 3 300 h. La microstructure après 3 300 h de vieillissement est composée d'environ 15 % de ferrite δ et 17 % d'austénite γ , 23 % de phase σ , 44 % de martensite et environ 1 % de précipités. A ce stade de vieillissement la microstructure est encore relativement différente de l'état d'équilibre prédit par Thermo-Calc® (c.f. figure II.11), en cohérence avec la courbe de PTE qui indique que la microstructure n'est pas encore stable après 3 300 h à 690 °C.

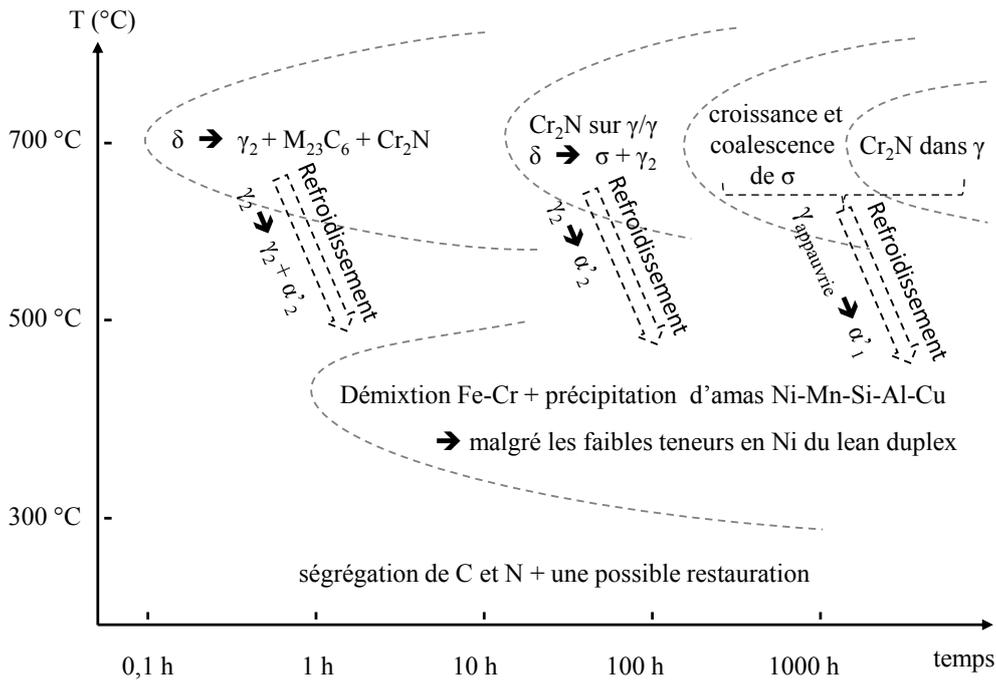
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de comprendre les mécanismes microstructuraux mis en jeu lors du vieillissement d'un acier lean duplex 2101. L'évolution de la microstructure a été étudiée sur une large gamme de températures, de quelques minutes à 3 600 h de vieillissement. Une approche multi-techniques et multi-échelles, basée sur un suivi des cinétiques d'évolutions microstructurales par mesures de PTE et couplé à des analyses de microscopie électronique et de SAT, a permis de détecter et de comprendre les différents mécanismes de précipitation et de transformation de phases se produisant entre la température ambiante et 850 °C.

Deux gammes de températures ont été identifiées par PTE, témoignant de deux comportements microstructuraux distincts : l'un entre la température ambiante et 510 °C et l'autre entre 510 °C et 850 °C, en accord avec les deux nez de fragilisation rapportés dans la littérature pour les aciers lean duplex. La complémentarité des techniques utilisées a permis de décrire précisément les mécanismes qui se produisent dans ces deux gammes de températures et leurs cinétiques d'évolutions, schématisés ci-dessous sous la forme d'un pseudo-diagramme Temps-Température-Transformation.

Aux températures intermédiaires, les cinétiques de vieillissement de l'acier lean duplex 2101 ont révélé deux évolutions microstructurales distinctes :

La ferrite δ est sujette à la demixtion Fe-Cr et à la formation d'amas Ni-Mn-Si-Al-Cu malgré les faibles teneurs en nickel des aciers lean duplex. Ces phénomènes ont été observés par SAT sur un état vieilli 3 050 h à 420 °C, et ils entraînent une forte augmentation du PTE, principale-

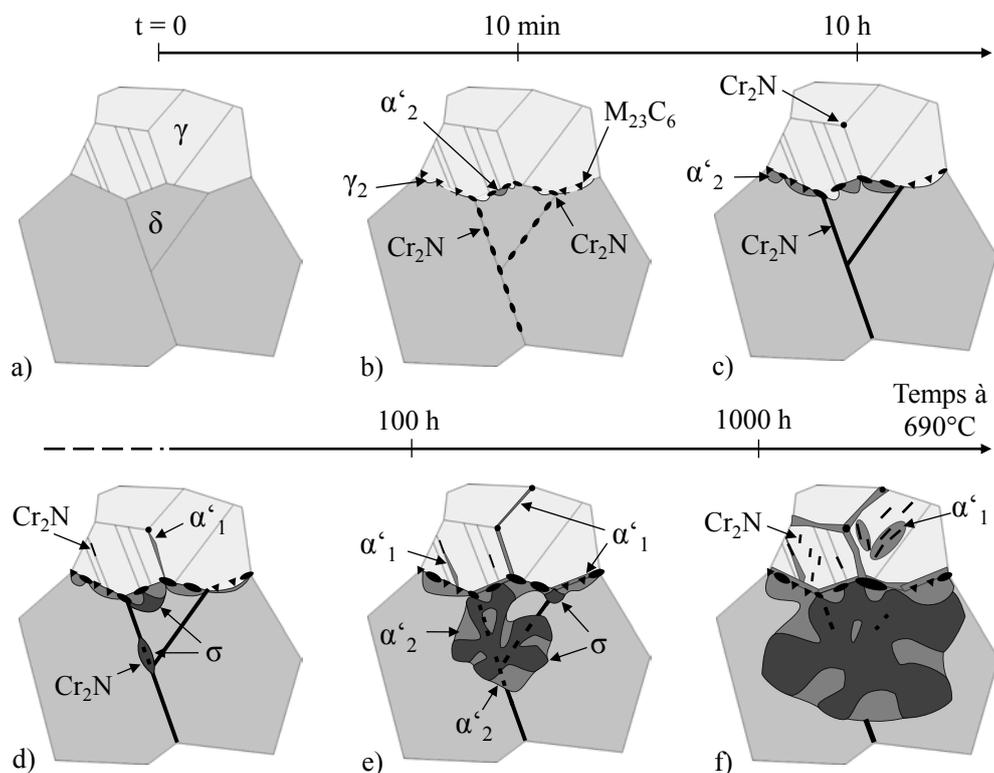


ment observée à 370 °C et 420 °C. Une énergie d'activation globale de $175 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a ainsi pu être déterminée. Des résultats supplémentaires permettraient peut-être de décorrélérer les effets respectifs des amas et de la demixtion sur le PTE. Les amas observés n'ont pas de structure cristallographique propre, mais sont probablement des précurseurs de la phase G. Un début de demixtion Fe-Cr a probablement aussi été détecté par SAT sur un état vieilli 3 050 h à 220 °C.

La seconde évolution a été détectée dès quelques minutes de vieillissement entre 150 °C et 300 °C. Celle-ci n'a pu être directement reliée à une évolution microstructurale, mais elle entraîne une augmentation du PTE. Cette évolution est probablement due à des mécanismes de ségrégation des atomes interstitiels sur les dislocations et sur les joints de grains. Des analyses complémentaires de SAT, ou d'EELS, au niveau des joints de grains sont nécessaires pour confirmer ce scénario.

Aux hautes températures, entre 510 °C et 850 °C, la caractérisation microstructurale a été focalisée sur la cinétique de vieillissement à 690 °C, température se trouvant au niveau du nez de fragilisation du duplex 2101 [ZHA 08]. La morphologie, l'orientation et la croissance des phases ont été étudiées par MET, MEB, EBSD et nano-tomographie FIB pour les précipités. Cette approche multi-techniques a permis de

comprendre précisément les mécanismes microstructuraux, dont les principaux sont succinctement décrits ci-dessous. La représentation schématique de ces derniers, présentée précédemment dans la partie IV.4, est rappelée ci-dessous.



Dès quelques minutes de vieillissement, des $M_{23}C_6$ et des Cr_2N sont observés. Ces précipités germent et croissent aux joints de grains, en fonction de leurs affinités cristallographiques avec la matrice. Au niveau des joints de phases γ/δ , la précipitation entraîne un appauvrissement en chrome de la ferrite δ , qui se transforme en austénite γ_2 : $\delta \rightarrow M_{23}C_6 + Cr_2N + \gamma_2$.

Les $M_{23}C_6$ précipitent sur les joints de phases γ/δ , avec une morphologie triangulaire, et assez rapidement, l'arrêt de leur croissance est observé. Une hypothèse proposée, étayée par un calcul de bilan de masse de carbone, est que l'ensemble du carbone disponible dans la matrice a été consommé.

Les Cr_2N précipitent aux différents sites de germination dans l'ordre suivant, en fonction du temps : joints de grains δ/δ , joints de phases γ/δ , joints de grains γ/γ , macles γ/γ et intragranulairement dans l'austénite γ . Au niveau des interfaces γ/δ , la croissance et la coalescence

des Cr_2N est observée durant l'ensemble du vieillissement, tandis qu'ils forment une couche continue le long des joints de grains δ/δ .

Les analyses de nano-tomographie FIB ont permis de montrer que la répartition des précipités au niveau des joints de phases et leurs morphologies ne sont pas homogènes. Une analyse plus détaillée en MET et EBSD permettrait peut-être de trouver une relation entre l'orientation/la morphologie d'un précipité et l'orientation/la morphologie des grains voisins de la matrice.

La cinétique de précipitation de la phase σ dans le lean duplex 2101 est lente, et à 690 °C, elle germe aux interfaces γ/δ et δ/δ entre 10 h et 24 h de vieillissement. La précipitation de la phase σ s'accompagne d'une transformation de la ferrite δ , de type $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$.

L'austénite γ_2 et l'austénite γ primaire, appauvrie en chrome par la précipitation de Cr_2N et de la phase σ , ne sont pas stables à température ambiante, et se transforment en martensite lors du refroidissement.

Après un maintien à 690 °C de 3 300 h, la microstructure est composée d'environ 15 % de ferrite δ , 17 % d'austénite γ , 23 % de phase σ , 44 % de martensite et environ 1 % de précipités. Sur cet état, un calcul de bilan de masse de chrome montre que les fractions de phases et les compositions mesurées localement par microscopie sont cohérentes avec les analyses chimiques globales de l'alliage de base.

La cinétique de vieillissement suivie par mesures de PTE est relativement bien décrite par une simple loi des mélanges. Une approximation des PTE spécifiques de chaque phase a ainsi pu être déterminée, et de ce fait, l'influence relative de chaque phase sur le PTE du lean duplex 2101. A partir de ces résultats, les courbes TTT issues des courbes de PTE pourraient être tracées.

Enfin, la microstructure de l'acier lean duplex 2101 n'a pas atteint un état d'équilibre après 3 600 h à 690 °C. Il serait intéressant de prolonger le vieillissement jusqu'à observer une stabilisation du PTE, et comparer la microstructure obtenue à l'état d'équilibre calculé avec le logiciel ThermoCalc®.

Les évolutions de la microstructure semblent principalement être contrôlées par la diffusion du chrome. Basé sur ce postulat, les phénomènes de précipitation et de transformations de phase pourraient éventuellement être modélisés, afin de comparer les cinétiques de migration des interfaces, les fractions de phases finales, etc.

Lors de ces travaux de thèse nous avons montré que les cinétiques de précipitation dans l'acier lean duplex 2101 sont rapides pour les $M_{23}C_6$ et les Cr_2N , lentes pour la phase σ et que cette nuance est sensible à la demixtion Fe-Cr. Il est connu que ces trois phénomènes détériorent les propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion du matériau. De ce fait, il serait intéressant de savoir si les résultats obtenus lors de cette étude peuvent être extrapolés à d'autres aciers lean duplex, tel que le 2202 dont les teneurs en chrome et en nickel sont légèrement plus élevées que celle du 2101, pour des teneurs en manganèse plus faibles.

Un autre point important est la stabilité microstructurale du lean duplex 2101 lors de sollicitations thermomécaniques, tel que le soudage, lors duquel le matériau est chauffé localement jusqu'à la température de fusion, entraînant un changement de microstructure au niveau du cordon de soudure et de la zone affectée thermiquement (ZAT). Le maintien en température, en particulier à 600–800 °C doit être suffisamment court pour éviter la précipitation de $M_{23}C_6$ et Cr_2N . On pourrait envisager de tracer le diagramme TRC pour déterminer précisément le domaine de refroidissement sans risques de précipitation. Il serait ensuite intéressant de corréler les microstructures de la zone fondue, de différents niveaux de la ZAT et de l'alliage de base à leurs propriétés mécaniques. Cette étude pourrait être effectuée à l'aide de la machine de traction in-situ récemment acquise par le laboratoire MATEIS, afin d'étudier l'influence de la taille et de la morphologie des phases et des grains, de leur relations d'orientation, etc. Le PTE étant sensible aux pourcentages de phases, il serait éventuellement possible de quantifier les pourcentages de ferrite δ et d'austénite γ de ces différents états en les comparant au PTE de l'alliage de base. Les microstructure de la ZAT pourrait éventuellement être simulée par GLEEBLE[®], afin d'obtenir un échantillon de microstructure homogène et de contrôler les cinétiques de chauffe et de refroidissement.

De façon plus générale, les mesures de PTE pourraient aussi être utilisées comme une technique non-destructive pour contrôler la précipitation de la phase σ dans les aciers duplex lors de diverses sollicitations thermomécaniques, en particulier pour les nuances 2205 et 2507. De manière similaire, les mesures de PTE pourraient être utilisées comme technique non-destructive pour contrôler la fragilisation engendrée par la décomposition de la ferrite aux températures intermédiaires, pour n'importe quel acier ferritique ou duplex. Si un niveau de PTE peut être corrélé

à un niveau de fragilisation, une simple mesure de PTE permettrait de connaître l'état de fragilisation du matériau. Enfin, l'approche expérimentale couplant les mesures de PTE et les analyses SAT pourrait peut être permettre de déterminer l'énergie d'activation de la phase G qui se forme lors de la décomposition de la ferrite, sujet controversé dans la littérature.

Résultats et analyses complémentaires du PTE

A.1 Répétabilité des cinétiques suivies par mesures de PTE

La répétabilité des mesures de PTE a été étudiée. Les cinétiques de vieillissement à 300 °C, 420 °C et 470 °C ont été suivies par PTE une seconde fois, et sont notées par le chiffre (2) sur la légende de la figure A.1. A 690 °C, la répétabilité des mesures a directement été présentée dans

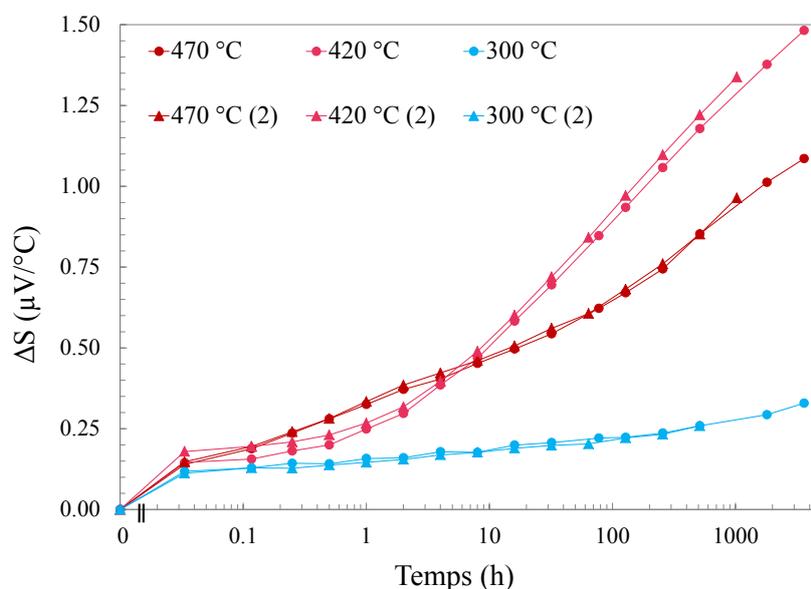


FIGURE A.1 – Etude de la répétabilité des cinétiques de PTE effectuées à 300 °C, 420 °C et 470 °C sur l'acier lean duplex 2101.

la partie IV.1.

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons préparés dans la même plaque de duplex 2101 et de géométrie plus ou moins équivalente. La répétabilité entre deux cinétiques est excellente.

A.2 Cinétiques de vieillissement à des températures complémentaires

La figure A.2 représente les cinétiques de pouvoir thermoélectrique qui ont été suivies pour d'autres températures que celles évoquées dans le corps du manuscrit. Les courbes de PTE 470 °C et 690 °C sont aussi représentées, comme repères.

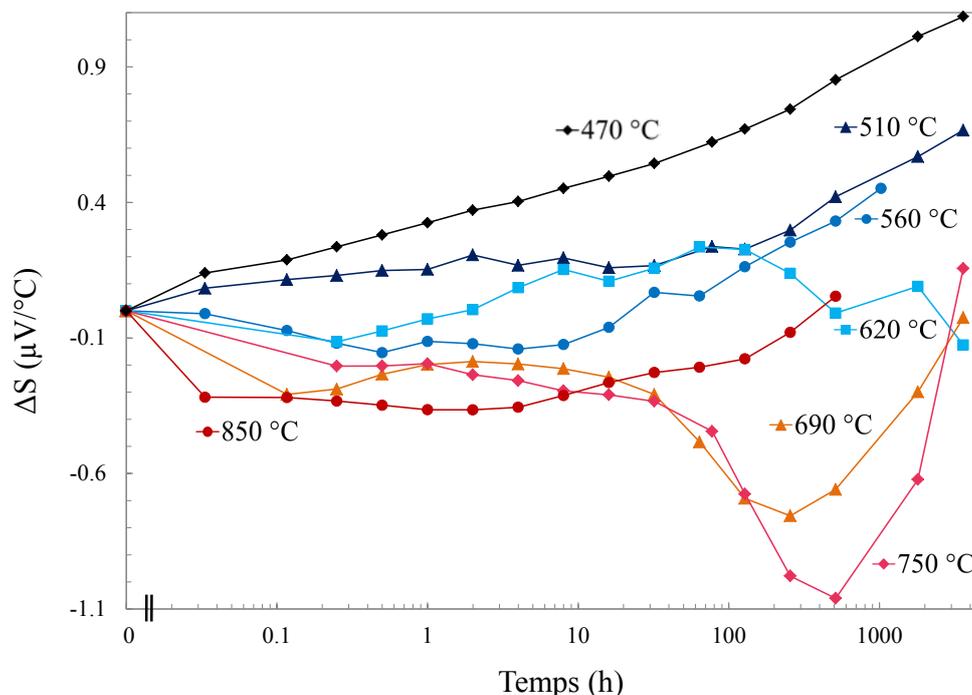


FIGURE A.2 – Cinétiques de vieillissement isothermes du lean duplex 2101 suivies à 470 °C, 510 °C, 560 °C, 620 °C, 690 °C, 750 °C et 850 °C par mesures de PTE.

Dans le chapitre III, nous avons montré que l'augmentation du PTE à 470 °C est plus faible qu'à 420 °C pour des temps de vieillissement supérieurs à 8 h (c.f. figure III.1), et cette évolution a été notée E_3 . Dans la continuité, l'augmentation de PTE à 510 °C est plus faible que

celle à 470 °C. Cela confirme que les mécanismes se produisant à 510 °C sont différents, ou à un stade moins avancé, qu'à 420 °C ou 470 °C. Par conséquent, la décomposition de la ferrite δ du lean duplex 2101 ne se produit probablement pas à 510 °C.

Cependant, une augmentation du PTE est observée à 510 °C après une centaine d'heure de vieillissement. Celle-ci semble aussi observée à 560 °C et à 620 °C, après respectivement 10 h et 15 min de vieillissement. Cette augmentation est probablement causée par la précipitation de Cr_2N et de M_{23}C_6 observée dès quelques minutes de vieillissement à 690 °C (c.f. partie IV.2.2). Des observations par MET sur un état vieilli 620 °C 2 h, lors desquelles des Cr_2N ont été observés aux interfaces γ/δ et δ/δ , confirment cette hypothèse (c.f. figure A.3). Cette augmentation du PTE se traduit seulement par une légère stabilisation sur la courbe à 750 °C entre 15 min et 1 h, mais n'est pas du tout marquée à 850 °C, alors que de la précipitation a été observée en MEB sur cet état.

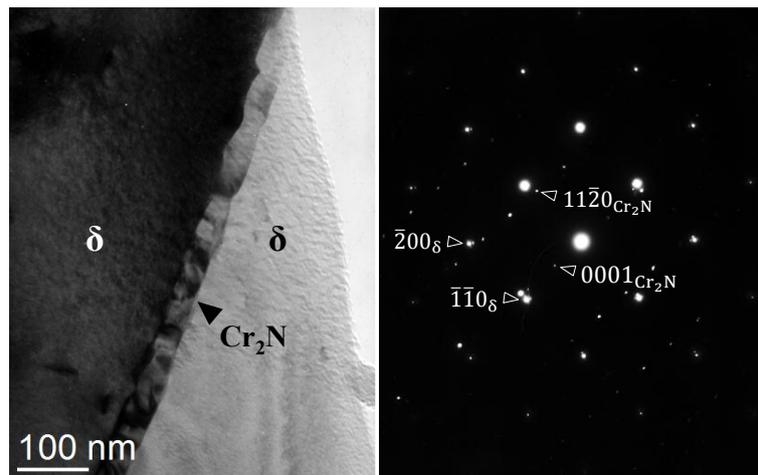


FIGURE A.3 – Image MET en champ clair d'un joint de grain δ/δ , réalisée sur une lame mince de lean duplex 2101 vieilli 2 h à 620 °C. Une couche de Cr_2N recouvre l'interface, et ceux-ci sont en relation d'orientation avec un des grains de ferrite δ , comme le montre le cliché de diffraction correspondant ($z = [1\bar{1}00]_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel [001]_{\delta}$).

Ces résultats mettent en évidence le nez de précipitation « hautes températures » du lean duplex 2101 qui se trouve entre 650 °C et 750 °C, en parfaite adéquation avec les courbes TTT tracées par mesures de fragilisation [LIL 08b].

Dans le chapitre IV, nous avons aussi montré que la précipitation de la

phase σ entraîne une forte chute du PTE. Sur la figure A.2, le début de la précipitation de la phase σ est peut être observé à 620 °C pour des temps supérieurs à plusieurs centaines d'heures de vieillissement, auxquels une diminution de PTE est devinée. A 750 °C, la chute de PTE imputable à la précipitation de la phase σ est clairement observée, comme à 690 °C. Enfin à 850 °C, l'absence de chute de PTE signifie que la précipitation de phase σ n'est pas attendue à cette température. Cette interprétation est cohérente avec les calculs Thermo-Calc[®] qui ne prévoient pas de phase σ à l'équilibre pour des températures supérieures à 760 °C (c.f. figure II.11). Ces résultats sont confirmés par des observations MEB et EBSD sur un échantillon de lean duplex 2101 vieilli 120 h à 850 °C, lors desquelles la phase σ n'a pas été détectée.

A.3 Diminution du PTE m_0 observée à hautes températures

Lors du vieillissement du lean duplex 2101 à 690 °C, une diminution de PTE m_0 a été observée dès les premiers instants. Des traitements thermiques complémentaires effectués dans des bains de sels à 620 °C montrent en effet que cette diminution s'observe dès 30 s de vieillissement. Sur la figure A.2, on remarque que la diminution de PTE m_0 s'observe à partir de 560 - 620 °C, et qu'elle est d'autant plus importante que la température de vieillissement est élevée. Tous ces traitements thermiques ont été suivis d'une trempe à l'eau, et la mesure de PTE est effectuée à température ambiante (c.f. partie II.1.2.2). La baisse de PTE m_0 n'est pas observée sur un échantillon vieilli 15 min à 690 °C et refroidi à l'air. Le mécanisme entraînant la diminution m_0 est donc imputable à la trempe à l'eau à partir des « hautes températures ».

Différentes hypothèses ont été émises pour comprendre le phénomène qui entraîne cette diminution de PTE m_0 . Dans cette gamme de température pour des temps courts, les cinétiques de diffusion des atomes substitutionnels sont trop lentes pour que la diminution m_0 soit causée par un quelconque mécanisme de précipitation. Ce n'est pas non plus un effet des contraintes résiduelles qui seraient modifiées lors de la trempe, car une torsion de l'échantillon n'entraîne pas de changement du PTE.

Une hypothèse qui a été approfondie est la diffusion des éléments in-

terstitiels lors du refroidissement. En effet, l'azote et le carbone en solution solide ont de forts effets négatifs sur le PTE du fer [BOR 85, BEN 88] et leurs cinétiques de diffusion sont rapides dans cette gamme de température. Si des atomes interstitiels ont antérieurement ségrégués aux joints de grains et aux dislocations, alors la diminution de PTE m_0 pourrait s'expliquer par le retour de ces atomes en solution solide lors du traitement thermique. Dans le cas d'un refroidissement rapide, comme une trempe à l'eau, ceux-ci seraient figés dans la solution solide, d'où la diminution de PTE m_0 mesurée. Dans le cas d'un refroidissement lent, par exemple à l'air, ces éléments interstitiels pourraient de nouveau ségréger sur les joints de grains et sur les dislocations, d'où le PTE constant mesuré.

Les vitesses de refroidissement industrielles sont probablement plus lentes que celle induite par la trempe à l'eau dans cette étude. De ce fait, une certaine quantité d'atomes interstitiels est peut-être ségréguée aux joints de grains et aux dislocations dans l'alliage de base. La diminution de PTE m_0 pourrait dans ce cas être expliquée par un retour en solution solide de ces éléments après un traitement thermique court à hautes températures.

Cependant cette hypothèse est remise en cause par le calcul des limites de solubilité du carbone et de l'azote dans l'austénite γ et la ferrite δ , déterminées à partir de la littérature et avec le logiciel Thermo-Calc[®] (c.f. partie IV.3). A 690 °C, celles-ci sont nettement inférieures aux concentrations en carbone et en azote initialement mesurées dans le lean duplex 2101 vieilli. De ce fait, une remise en solution solide de l'azote et du carbone lors de traitements thermiques à 620 °C - 850 °C semble peu probable thermodynamiquement.

Le mécanisme entraînant la diminution de PTE m_0 reste donc à clarifier, mais il est dû à la vitesse de trempe élevée, et la diminution de PTE est plus importante avec l'augmentation de la température.

Une combinaison EBSD-MET

Le MET est une technique utilisée pour observer des objets de petites tailles, mais peu adaptée dans le cas où de faibles grossissements sont requis, pour repérer les zones d'analyse par exemple. Un protocole combinant les techniques d'EBSD et de MET a été mis en place afin d'optimiser la caractérisation microstructurale des lames minces.

Afin d'acquérir les cartes EBSD sans détériorer la lame mince, celle-ci n'est pas collée, mais pincée de chaque côté entre deux mors, avec le porte objet du PIPS dans notre cas. Nous précisons que ce n'est pas de l'EBSD en transmission comme pourrait le laisser penser le montage, et le protocole d'acquisition EBSD est identique à celui suivi pour des échantillons massifs.

Une ou plusieurs cartes EBSD sont préalablement réalisées sur les bords du trou de la lame mince, et le résultat est présenté sur la figure B.1 pour l'état vieilli 3 050 h à 420 °C. Cette analyse permet de repérer les grains de ferrite δ dont l'un des axes de zone $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ est inclus dans la course angulaire d'inclinaison du 2010F ($\pm 30^\circ$), afin de potentiellement observer la phase G en relation d'orientation avec la ferrite δ . Les cartes EBSD préalablement acquises permettent de repérer tous les grains répondant à ces deux conditions dans la zone analysée, retrouvés ensuite en mode Low-Mag au MET. Orienter les grains en axe de zone est aussi facilité par la connaissance des figures de pôle correspondantes, obtenues par EBSD.

A priori, cette méthode ne permet cependant pas de déterminer si la zone est suffisamment mince pour les analyses de MET. Mais une observation de la carte EBSD et de l'image MEB-SE correspondante montre

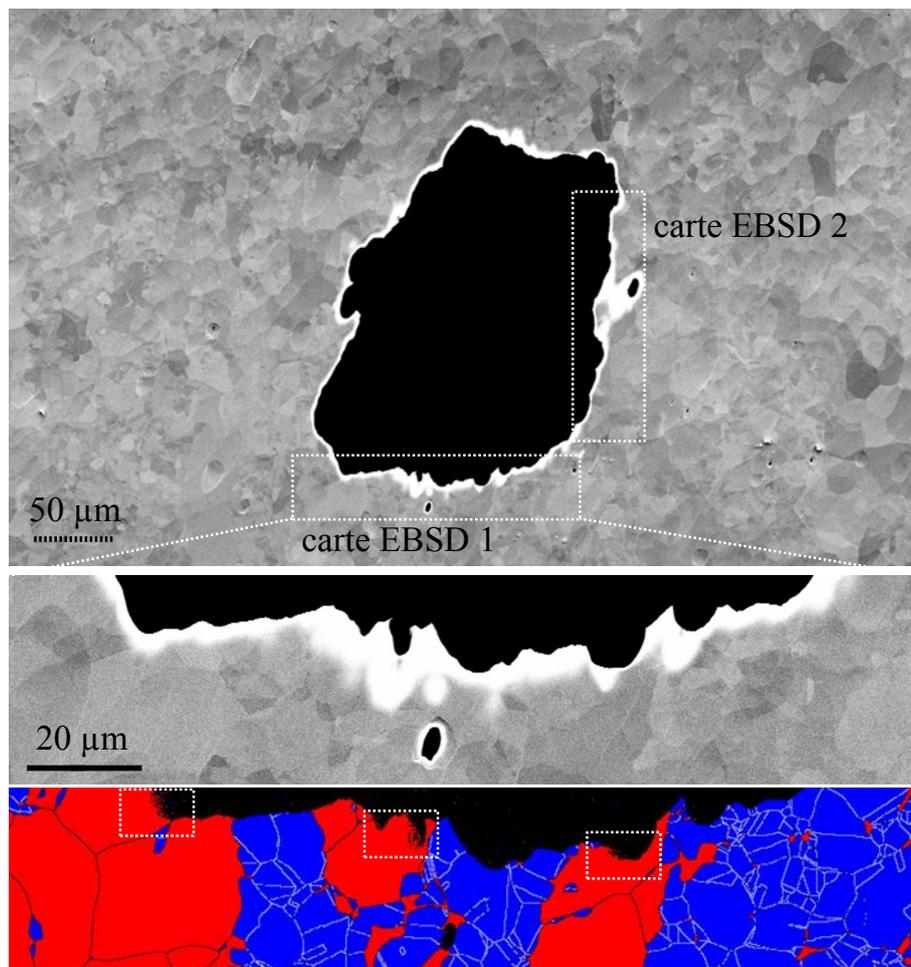


FIGURE B.1 – Image MEB en mode SE d’une lame mince préparée pour les observations MET (duplex 2101 vieilli 3 050 h à 420 °C), un agrandissement d’un bord du trou et la carte EBSD correspondante. Les zones minces encadrées ont été observées au MET.

que dans certaines zones aux bords du trou, l'indexation EBSD est moins bonne. Le signal reçu par la caméra EBSD est probablement trop faible, du fait que les zones sont trop minces. Celles-ci sont encadrées sur la carte EBSD de la figure B.1 et l'analyse MET a posteriori a confirmée que ces zones sont effectivement minces.

La figure B.2 représente le bord du trou d'une lame mince de lean duplex 2101, vieilli 10 h à 690 °C. Le but initial de la carte EBSD était de repérer les interfaces γ/γ , afin d'observer la précipitation sur celles-ci. La carte EBSD révèle que sur cette lame, ces interfaces sont difficilement observables par MET. En effet, la phase ferritique est majoritairement en bord du trou et le taux de martensite α' dans l'austénite γ semble anormalement élevé, comparé aux résultats EBSD obtenus sur les échantillons massifs de cet état (c.f. partie IV.2.1). Aucune analyse complémentaire n'a pour l'instant été effectuée pour comprendre ce résultat, mais cette lame mince ayant été préparée uniquement par PIPS, il est possible que le faisceau d'ions ait destabilisé l'austénite en martensite. Cependant, sur les cartes EBSD de la lame mince 420 °C 3 050 h qui a été préparée avec le même protocole, cette transformation de phase n'est pas observée. Une des hypothèses qui peut être émise est que l'austénite γ de l'état 690 °C 10 h est moins stable vis-à-vis de la transformation martensitique car les teneurs en azote et en carbone sont plus faibles sur cet état vieilli, absorbés par les précipités (c.f. équation I.13).

Enfin, les images MEB-BSE sont un bon indicateur de la présence de précipités de tailles moyennes, qui peuvent être indexés en MET si nécessaire. Mais le repérage des zones minces sur les images MEB-BSE est plus délicat, car celles-ci sont transparentes aux électrons rétrodiffusés, dû à la poire d'interaction. Ce phénomène peut être observé en comparant les images MEB-BSE à l'image MEB-SE et à la carte EBSD correspondante.

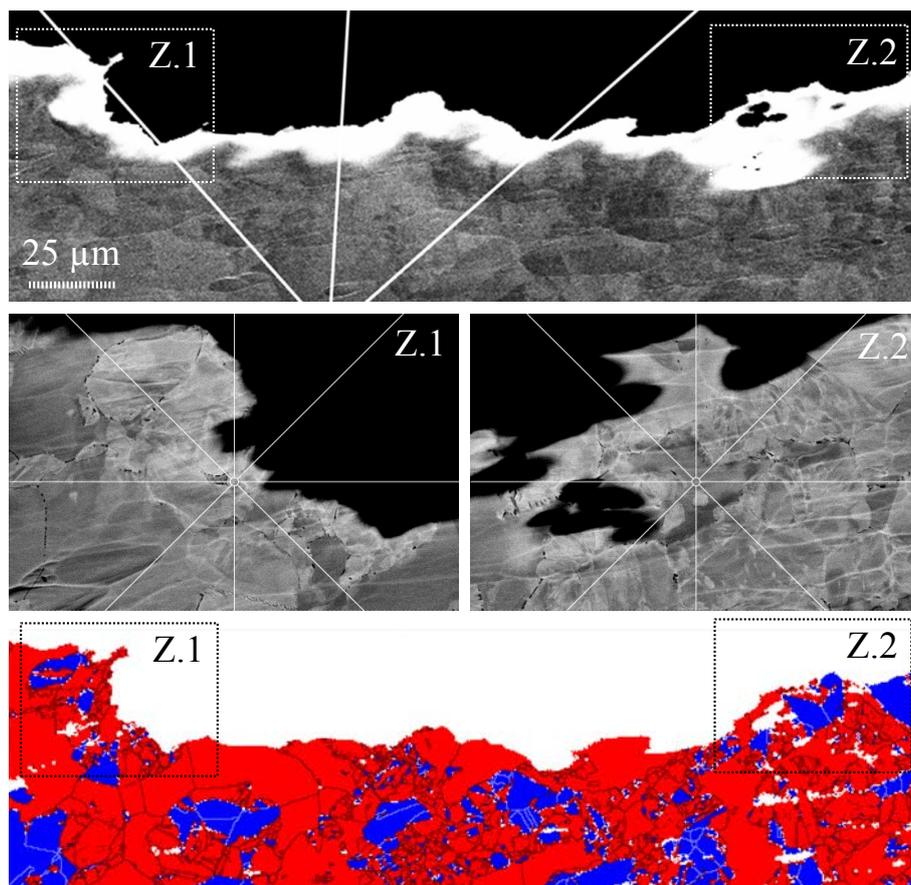


FIGURE B.2 – Image MEB en mode SE représentant le bord du trou d'une lame mince préparée pour les observations MET (duplex 2101 vieilli 10 h à 690 °C), deux images MEB en mode BSE correspondant à des agrandissements, et la carte EBSD correspondante à l'image MEB-SE.

Analyses de SAT

C.1 Analyse statistique des données de SAT

L'analyse statistique des données de SAT est un outil puissant, qui permet entre autres de quantifier la formation de la phase α'_{Cr} , dans la ferrite lors de vieillissements à des températures intermédiaires. Dans cette annexe, une explication du paramètre V, utilisé pour décrire l'avancement de la démixtion Fe-Cr, et la notion d'interface en sonde atomique sont succinctement présentées.

C.1.1 Le paramètre V.

L'analyse statistique permet de calculer les concentrations locales dans le volume SAT, à partir de la position des atomes mesurée en SAT. Celle-ci a été effectuée sur des volumes élémentaires contenant 50 atomes, d'environ 1 nm^3 . Dans le cas de l'étude de la démixtion Fe-Cr, ce volume élémentaire permet d'éviter les effets de convolution spatiale entre les zones α'_{Cr} et α [DAN 92b].

La distribution expérimentale en fréquence des concentrations locales d'un élément peut ainsi être tracée. L'état d'avancement de la démixtion Fe-Cr est évalué en comparant la distribution expérimentale des atomes de chrome à une distribution théorique, représentant une répartition aléatoire des atomes de chrome. Cette distribution aléatoire est correctement décrite par une loi binomiale, centrée sur la composition expérimentale moyenne en chrome [MIL 96a, AUG 91]. Un exemple illustratif est pré-

senté sur la figure C.1. Pour la ferrite non vieillie, une distribution des concentrations locales en chrome aléatoire est attendue, avec une répartition des atomes de chrome homogène.

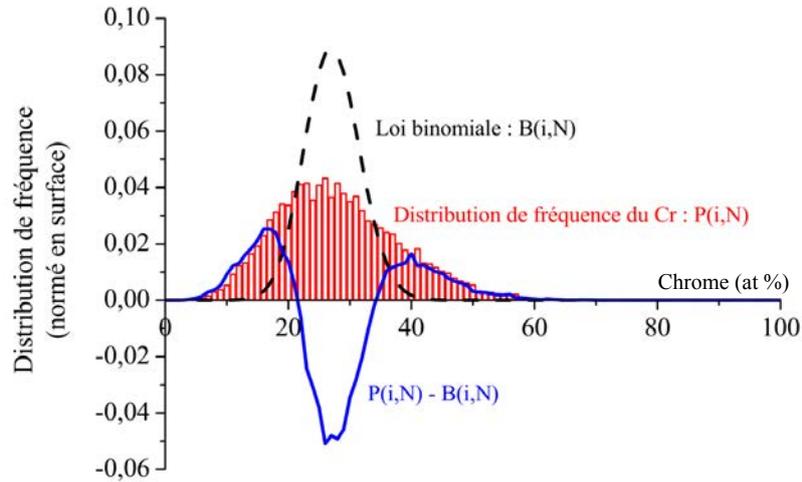


FIGURE C.1 – Comparaison de la distribution expérimentale (histogramme rouge) et de la distribution théorique (courbe noire) des concentrations locales en chrome dans la ferrite d’un acier duplex vieilli. La distribution théorique est représentée par une loi binomiale centrée sur la concentration moyenne expérimentale. La courbe bleue représente la différence d’aire entre ces deux distributions, autrement dit le paramètre V , ici égal à 0,78 [NOV 09]

La variation, aussi notée paramètre V , représente la différence d’aire entre les distributions en fréquence des concentrations locales expérimentales et théoriques, tracée sur la figure C.1 [GAU 12]. Autrement dit, le paramètre V est une mesure statistique de l’écart existant entre la distribution expérimentale et une distribution aléatoire centrée sur la composition moyenne de la phase. Le paramètre V du chrome d’un état non décomposé est donc proche de 0 dans la ferrite, c’est-à-dire que les distributions théorique et expérimentale sont parfaitement superposées. Lors de la décomposition spinodale, la formation de plages enrichies ou appauvries en chrome entraîne un élargissement de la distribution des concentrations locales en chrome, donc une différence de plus en plus importante avec la distribution théorique et un paramètre V résultant de plus en plus élevé [DAN 00]. Il peut atteindre au maximum 2, lorsque les deux distributions ne se recouvrent plus. L’incertitude sur le paramètre V est estimée à 0,02 [NOV 09].

C.1.2 Détermination de l'interface des amas enrichis.

Une des difficultés d'analyse en sonde atomique est que les interfaces ne sont pas nettes dans les volumes SAT, car cette technique donne principalement une information chimique et non cristallographique. De plus, dans le cas de la décomposition spinodale, la notion d'interface est compliquée à définir puisque par définition elles n'existent pas.

Afin d'étudier les phases de manière quantitative en SAT, celles-ci sont généralement délimitées en fixant un seuil en composition. Les tailles, les fractions volumiques, la densité sont ensuite délimitées à partir de ce seuil.

Pareige *et al* [PAR 11] fixent par exemple un seuil de composition au delà duquel ils considèrent être en présence de phase G. Celui-ci est $X_{Ni} > 15 \%_{at}$, $X_{Si} > 8 \%_{at}$, $X_{Mn} > 4 \%_{at}$ et $X_{Mo} > 4 \%_{at}$, où X est la fraction atomique. Dans cette étude, l'interface des amas enrichis est fixée à $X_{Ni} + X_{Mn} + X_{Si} + X_{Al} + X_{Cu} > 30 \%_{at}$. Un profil de composition est ensuite calculé à partir de chaque interface, et un profil de concentration moyen peut être tracé (c.f. figure III.6), à partir de la moyenne des profils de toutes les interfaces. Le diamètre moyen des amas peut ainsi être déterminé, ainsi que leur composition moyenne. Cependant, les amas enrichis n'ayant pas tous la même taille, la concentration donnée par le profil au niveau du coeur des amas est à analyser avec précautions.

C.2 Identification de l'austénite et la ferrite en SAT

La SAT a permis de réaliser des cartographies chimiques de volumes de faibles dimensions de l'austénite γ et de la ferrite δ des différents états de vieillissement de l'acier lean duplex 2101. La première étape est cependant de déterminer la phase dans laquelle est effectuée l'analyse. En effet, lors de la préparation de l'échantillon de SAT par abrasion électrolytique (c.f. partie II.1.1.5), la probabilité que le bout de la pointe soit de la ferrite ou de l'austénite est plus ou moins équivalente, aux affinités électrochimiques près, puisque que les fractions de phases dans les aciers duplex sont équivalentes. La microscopie ionique (FIM) peut donner une

TABLE C.1 – Composition globale des principaux volumes analysés en SAT ($< 2.10^6$ atomes) sur les trois états de vieillissement de l'acier lean duplex 2101, et la phase associée à la composition.

État	phase	Fe	Cr	Mn	Ni	Si + N	Mo	Al	Cu	C
NV	δ	72.6	20.1	2.7	1.64	1.94	0.27	0.06	0.08	0.01
NV	γ	69.7	20.9	4.7	2.34	1.90	0.14	0.03	0.06	0.08
220 °C	δ	68.3	22.6	4.1	1.57	2.11	0.31	0.06	0.08	0.02
220 °C	γ	69.2	21.1	4.7	2.51	1.96	0.14	0.03	0.08	0.07
420 °C	δ	68.4	24.5	4.1	1.01	1.59	0.18	0.03	0.03	0.01
420 °C	δ	69.4	23.9	3.7	0.95	1.63	0.20	0.02	0.02	0.01
420 °C	γ	71.1	19.5	4.6	2.28	2.02	0.16	0.04	0.05	0.05
écart-type		0.2	0.2	0.1	0.05	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01

indication de la phase de la pointe postérieurement à l'acquisition du volume de SAT, tandis que le post-traitement des données de SAT permet de connaître la composition globale du volume et donc de confirmer la phase dans laquelle il a été réalisé.

La FIM [MIL 96a] permet d'obtenir une image à l'échelle atomique de la distribution des atomes à la surface de la pointe. Elle permet, entre autres, de révéler les symétries du cristal et donc de distinguer les structures c.f.c de l'austénite et c.c de la ferrite. La microscopie ionique, effectuée avant l'analyse de SAT, apporte donc une première indication de la phase qui constitue la pointe [DAN 91, NOV 09].

Le post-traitement des volumes de SAT permet de confirmer l'identification de la ferrite δ et de l'austénite γ à partir de l'analyse du spectre de masse, qui représente le nombre d'ions détectés en fonction de leur rapport masse sur charge, et de la composition chimique résultante. La composition globale des principaux volumes de SAT a été calculée pour chaque état de vieillissement sur un sous volume d'environ $50 \times 50 \times 130 \text{ nm}^3$, pris au centre du volume total analysé afin de sélectionner la meilleure résolution en masse [GAU 12]. Les compositions obtenues sont présentées dans le tableau C.1.

Les compositions globales d'un volume à l'autre, pour une même phase, sont assez différentes et ne peuvent pas être assimilées aux incertitudes de mesures et d'analyse. La SAT étant une technique locale, avec un côté du volume de l'ordre de la centaine de nanomètres, ces différences

de composition sont probablement dues à des variations de composition à plus grande échelle, en accord avec la microségrégation observée par Westin [WES 10] sur des plaques de lean duplex 2101 commerciales.

Les teneurs de certains éléments, tels que le chrome ou le fer, ne sont donc pas des indicateurs fiables pour différencier l'austénite γ et la ferrite δ . Cependant, les compositions données dans le tableau C.1 montrent que les compositions mesurées en SAT sont relativement cohérentes avec les compositions des phases mesurées en microsonde sur l'alliage de base (c.f. tableau II.3). En particulier, les teneurs en manganèse, en nickel et en carbone mesurées en SAT sont systématiquement supérieures dans l'austénite γ à celles mesurées dans la ferrite δ , avec des seuils pouvant être respectivement fixés à 1,8 %_{at}, 4,3 %_{at} et 0,04 %_{at}. En combinant ces 3 facteurs de composition, la ferrite δ et l'austénite γ peuvent donc être différenciée avec une certitude assez élevée.

Un autre élément caractéristique de l'austénite γ est l'azote, dont les teneurs, comme celles du carbone, sont quasiment nulles dans la ferrite δ . Comme expliqué dans la partie II.1.1.5, cet élément est difficilement quantifiable à cause du rapport masse sur charge équivalent entre l'ion N^+ et l'ion Si^{2+} du silicium. Mais l'azote est connu pour se combiner facilement avec les ions métalliques, en particulier le chrome et le molybdène, afin de former des ions moléculaires de type MN^{2+} qui sont retrouvés sur le spectre de masse. La présence d'ions moléculaires riche en azote sur le spectre de masse est donc un indicateur qualitatif indiquant que l'analyse de SAT a été réalisée dans l'austénite γ .

ANNEXE D

Microstructures complémentaires

Des cartes EBSD et des micrographies MEB-BSE complémentaires sont présentées dans cette annexe, afin de compléter les résultats et les analyses microstructurales présentées dans ce manuscrit.

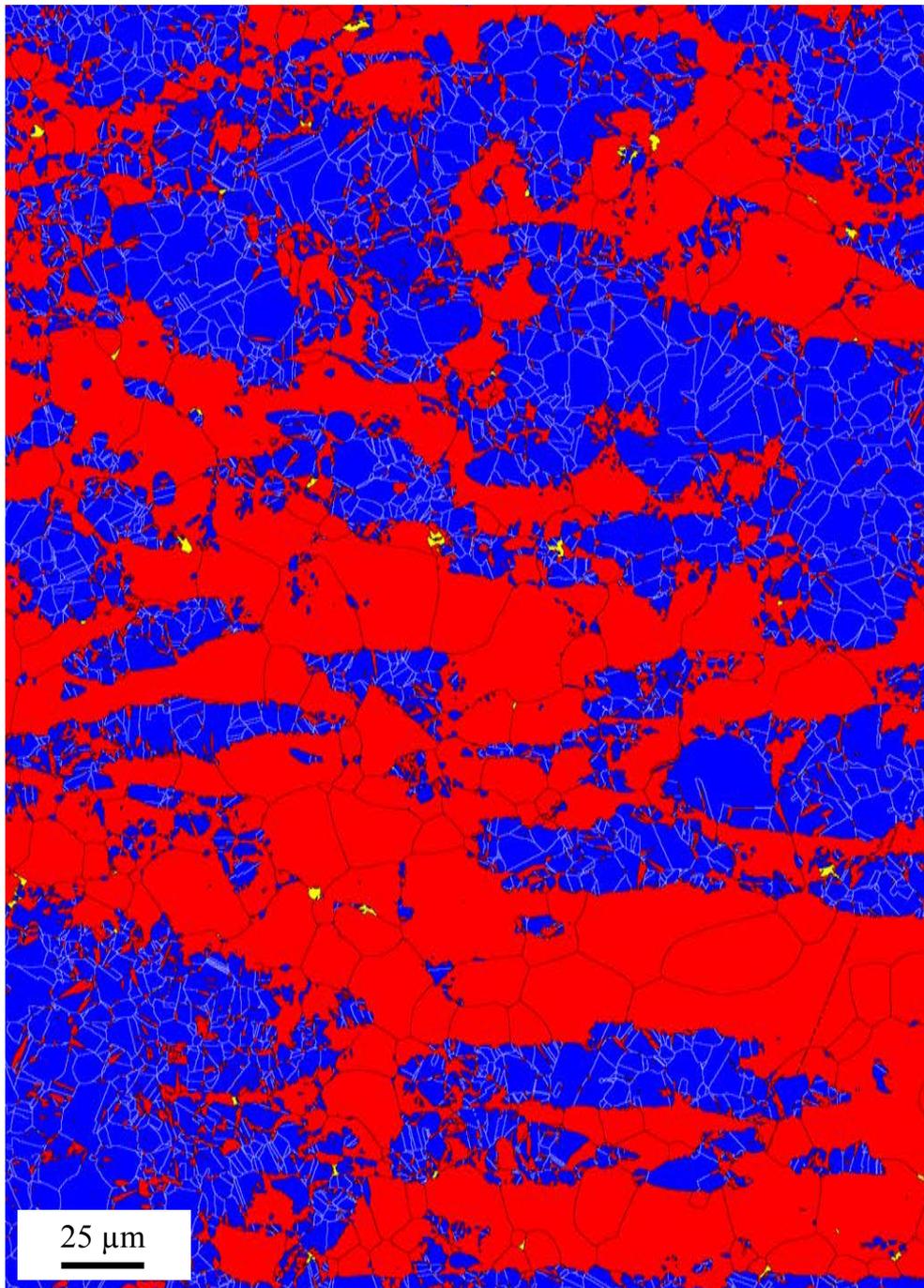


FIGURE D.1 – Carte EBSD de phases, réalisée sur le lean duplex 2101 vieilli 24 h à 690 °C (ferrite δ et martensite α' en rouge, austénite γ en bleu, phase σ en jaune et Cr_2N en rose). Le pas utilisé est de $0,26 \mu\text{m}$ et la carte fait $392 \times 280 \mu\text{m}^2$.

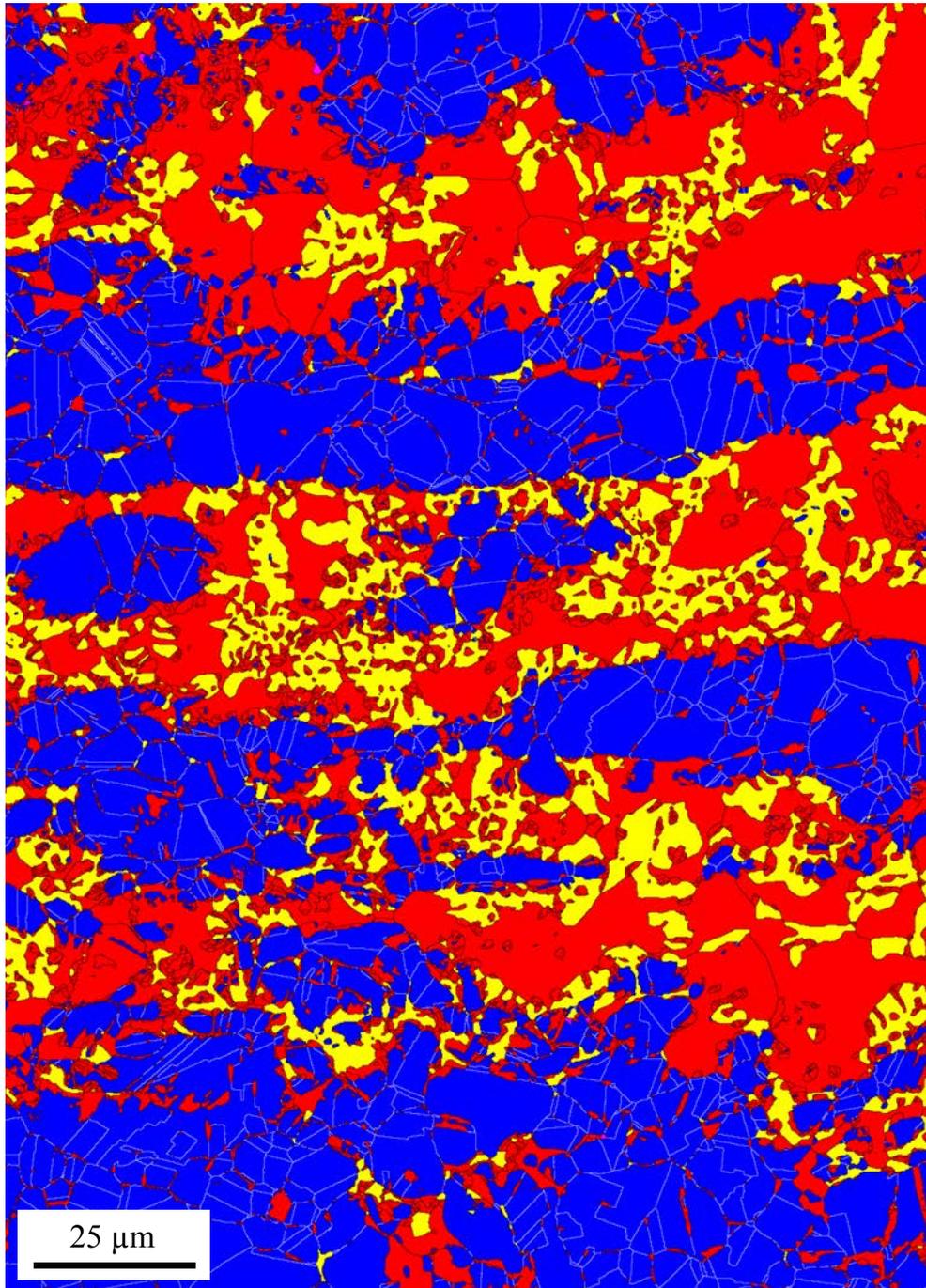


FIGURE D.2 – Carte EBSD de phases, réalisée sur le lean duplex 2101 vieilli 120 h à 690 °C (ferrite δ et martensite α' en rouge, austénite γ en bleu, phase σ en jaune et Cr_2N en rose). Le pas utilisé est de $0,13 \mu\text{m}$ et la carte fait $200 \times 143 \mu\text{m}^2$.

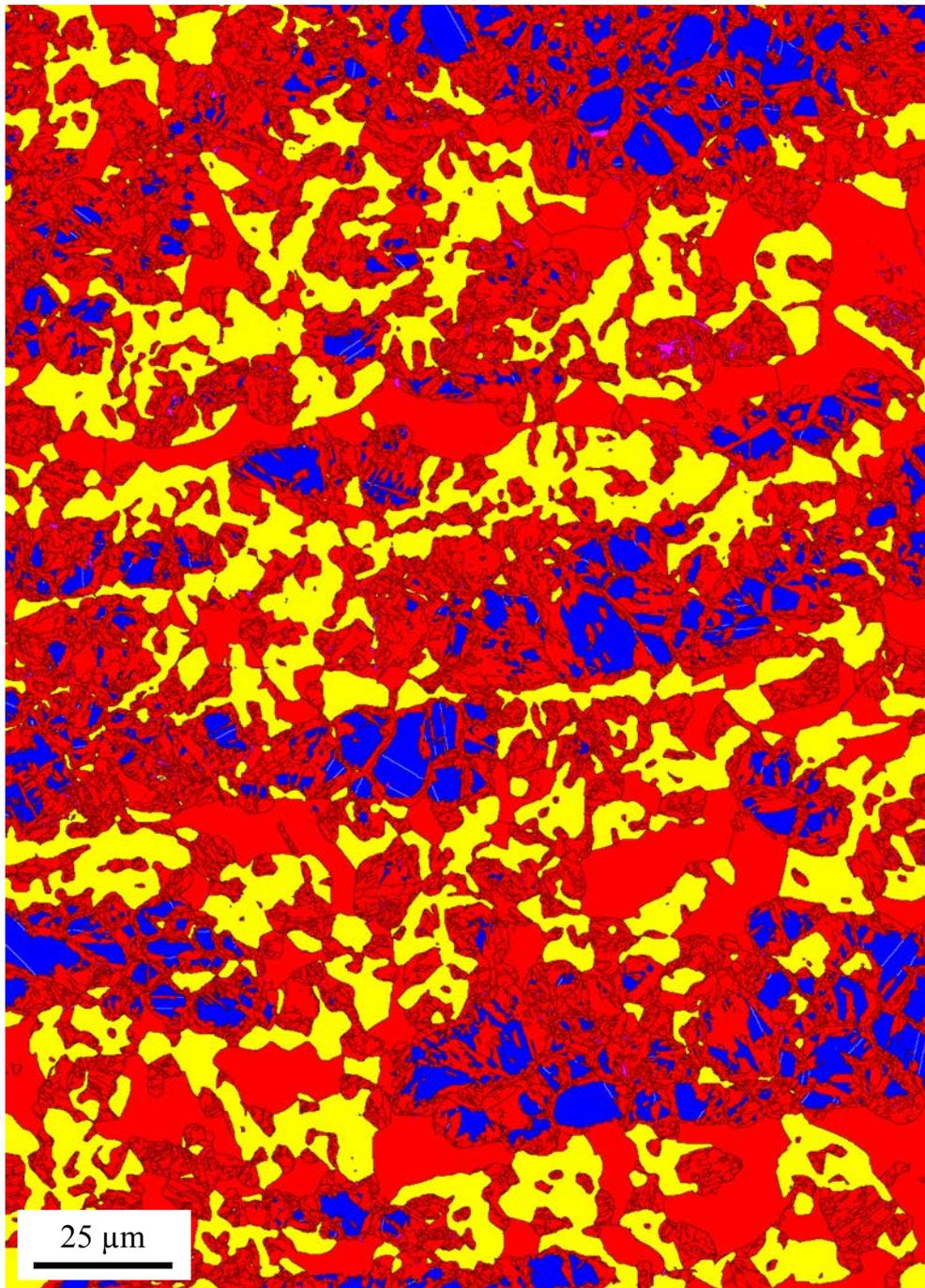


FIGURE D.3 – Carte EBSD de phases, réalisée sur le lean duplex 2101 vieilli 3 300 h à 690 °C (ferrite δ et martensite α' en rouge, austénite γ en bleu, phase σ en jaune et Cr_2N en rose). Le pas utilisé est de $0,15 \mu\text{m}$ et la carte fait $231 \times 165 \mu\text{m}^2$.

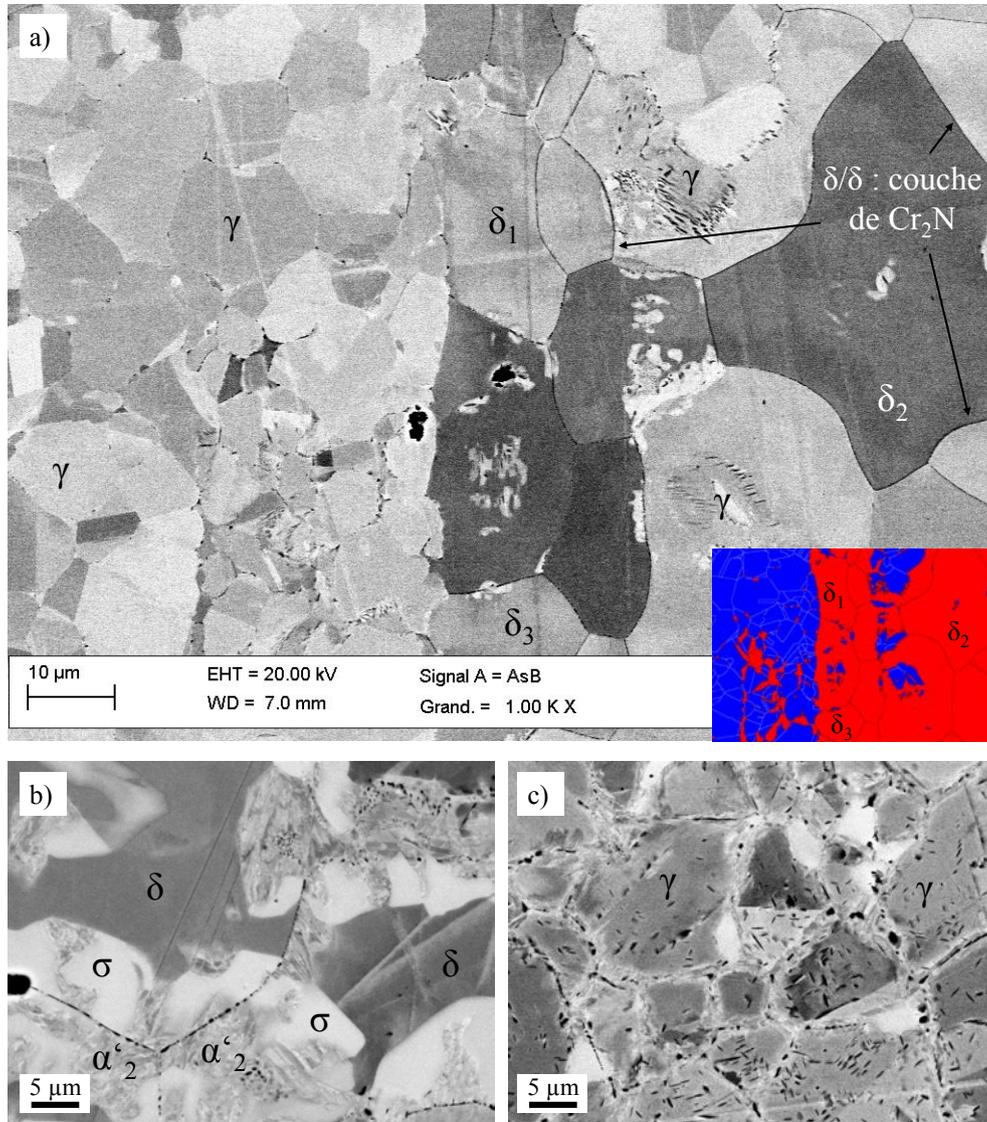


FIGURE D.4 – Images MEB en mode BSE du lean duplex 2101 pour différents états de vieillissement à 690 °C : 10 h en a), 350 h en b) et 3 300 h en c). En a), les « couches » de Cr_2N peuvent être observées le long des interfaces δ/δ . En b) est présentée une zone initialement ferritique, où la dissolution de ces couches de Cr_2N est observée, causée par la croissance de la phase σ . En c) est présentée une zone austénitique, sur laquelle la précipitation de Cr_2N intragranulaires est observée.

Destabilisation de l'austénite en FIB

Comme mentionné dans la partie II.1.1.4, le FIB n'est pas une technique uniquement dédiée à l'abrasion ionique, mais aussi à d'autres fonctionnalités telle que l'imagerie. En effet, les ions incidents ayant une masse plus importante que les électrons d'une colonne MEB, au contact de la surface de l'échantillon ils génèrent une émission d'électrons différente de celle obtenue dans un MEB et de ce fait, un autre type de contraste est obtenu en imagerie [GIA 05, YAO 07]. Mais pour la même raison, le bombardement d'ions crée aussi un nombre important de défauts dans l'échantillon, et en cas d'irradiation prolongée, la détérioration de celui-ci.

L'influence du faisceau d'ion sur la microstructure du lean duplex 2101 non-vieilli a été brièvement étudiée par Thierry Douillard et Cyril Langlois, maître de conférence au laboratoire MATEIS, comme montré sur la figure E.1. Après deux balayages lents de la surface de l'échantillon par le faisceau d'ions Ga^+ focalisé en incidence normale, environ 10 % de l'austénite γ s'est transformée en une phase c.c. de même paramètre de maille que la ferrite. Cette destabilisation est évoquée dans la littérature [KNI 10], et cette phase est probablement de la martensite α' , dont la formation est favorisée par l'énergie apportée par les ions et l'augmentation résultante de la densité de défauts dans la microstructure.

Lors de l'acquisition des volumes FIB, le faisceau d'ions est utilisé en mode abrasion ionique en incidence parallèle par rapport au plan image, et non en incidence normale comme pour le mode imagerie. La destabilisation de l'austénite γ en martensite α' a cependant aussi été observée

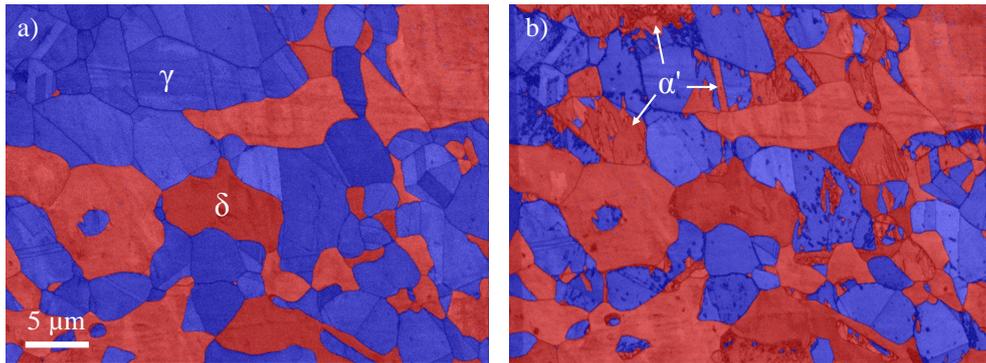


FIGURE E.1 – Cartes EBSD de phases représentant la déstabilisation de l'austénite γ du lean duplex 2101 en martensite α' sous le faisceau d'ions gallium du FIB ; a) montre la microstructure de l'état initial avec 61,4 % d'austénite γ et b) la microstructure après deux balayages lents au FIB (30 kV ; 40 pA) de respectivement 4,1 min et 4,9 min. Le taux d'austénite γ restante est de 56,5 %.

sur le plan image après abrasion d'une tranche de matière, par acquisition de cartes EBSD (c.f. figure E.2). En effet, bien que la zone observée soit majoritairement ferritique, la morphologie en lattes et l'orientation de certains grains de structure c.c sont assez caractéristique d'une transformation de l'austénite γ en martensite α' . Cette transformation peut expliquer les contrastes hétérogènes observés dans les grains d'austénite γ , sur les images MEB-SE ayant servi à reconstruire les volumes FIB. Cette déstabilisation n'est cependant pas problématique dans le cas de l'étude de la précipitation par nano-tomographie FIB.

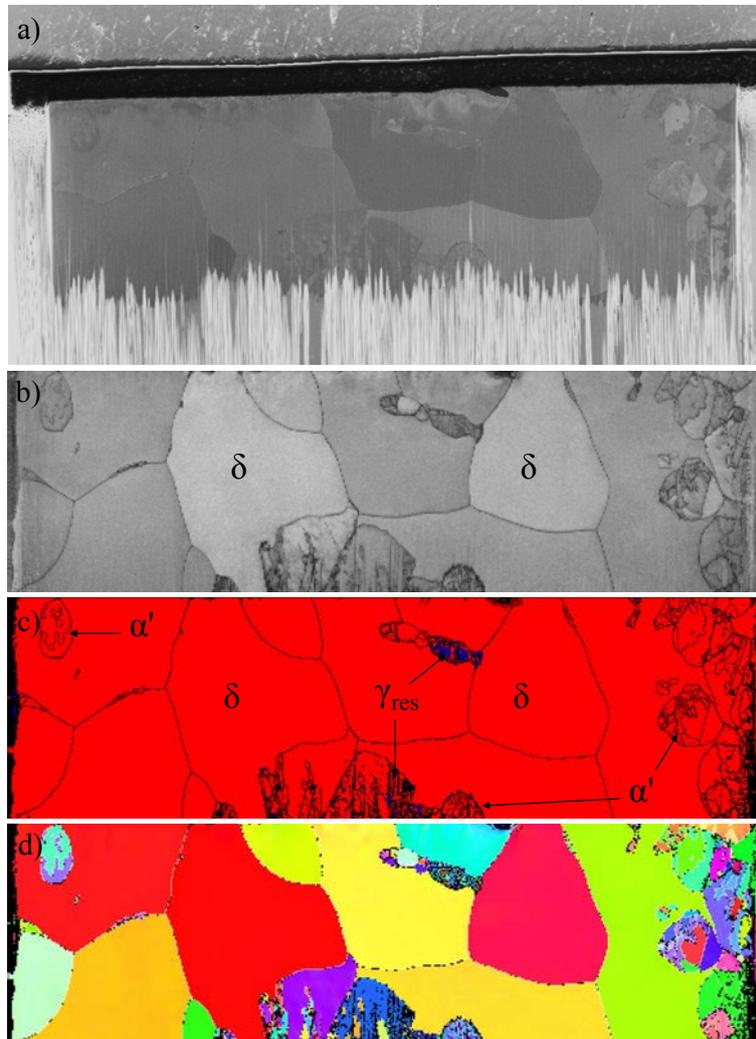


FIGURE E.2 – Déstabilisation de l'austénite γ d'un lean duplex 2101 vieilli 15 min à 690 °C lors de l'acquisition d'un volume FIB ; a) est une image MEB-SE de la surface du volume préparée par abrasion ionique et b), c) et d) sont respectivement les cartes EBSD de contraste de bandes, de phases (ferrite δ et martensite α' en rouge, austénite résiduelle γ_{res} en bleu) et d'orientation IPF.

Bilan de masse.

Des évolutions microstructurales ont été observées lors du vieillissement du lean duplex 2101. Le système étudié peut être considéré comme fermé, en estimant qu'il n'y a pas d'échanges de matière avec l'environnement lors du vieillissement. Les fractions atomiques d'un élément contenues dans chaque phase peuvent ainsi être déterminées à partir d'un calcul de bilan de masse et des données expérimentales, telles que les mesures de fractions volumiques et de compositions. Ce calcul peut par exemple permettre de calculer la fraction atomique de carbone contenue dans la fraction volumique de $M_{23}C_6$ à un temps de vieillissement donné. L'expression littérale du bilan de masse sera développée dans un premier temps, suivi de celle des incertitudes inhérentes. Dans un troisième temps, les valeurs numériques utilisées lors des calculs des fractions atomiques et des incertitudes correspondantes seront présentées sous forme de tableaux.

Expression littérale : Dans un système T composé d'un nombre i de phases p , soit n_T le nombre total d'atomes du système et n_p le nombre total d'atomes d'une phase p . Le bilan de masse est :

$$n_T = \sum_i n_{p_i} \quad (\text{F.1})$$

Pour un élément e on a donc :

$$n_T^e = \sum_i n_{p_i}^e \quad \text{et} \quad X_T^e = \sum_i \frac{n_{p_i}^e}{n_T} = \sum_i X_{p_i}^e \frac{n_{p_i}}{n_T} \quad (\text{F.2})$$

Où n_T^e et n_p^e sont respectivement le nombre total d'atomes d'un élé-

ment e dans le système et dans une phase p , X_T^e la fraction atomique de l'élément e dans le système, et X_p^e la fraction atomique de l'élément e dans une phase p . La fraction atomique d'une phase p étant égale à $f_{n_p} = \frac{n_p}{n_T}$, l'équation F.2 s'écrit :

$$X_T^e = \sum_i X_{p_i}^e f_{n_{p_i}} = \sum_i \psi_{p_i}^e \quad (\text{F.3})$$

Où $\psi_p^e = X_p^e f_{n_p}$ est le résultat recherché, soit la fraction atomique d'un élément e contenue dans la phase p (à ne pas confondre avec X_p^e la fraction atomique d'un élément e dans la phase p). Expérimentalement, la fraction volumique $f_{v_p} = \frac{V_p}{V_T}$ d'une phase p est mesurée, et non sa fraction atomique f_{n_p} . Sachant que le volume atomique d'une phase p est égal à $\Omega_p = \frac{V_p}{n_p}$ et que le volume atomique moyen du système T est égal à $\Omega_T = \sum_i \Omega_{p_i} f_{n_{p_i}}$, la fraction atomique f_{n_p} peut être déterminée à partir de la fraction volumique f_{v_p} :

$$f_{n_p} = \frac{n_p}{n_T} = \frac{\frac{V_p}{\Omega_p}}{\sum_i n_{p_i}} = \frac{\frac{V_p}{V_T} \frac{V_T}{\Omega_p}}{\sum_i \frac{V_{p_i}}{\Omega_{p_i}}} = \frac{f_{v_p}}{\Omega_p \sum_i \frac{f_{v_{p_i}}}{\Omega_{p_i}}} \quad (\text{F.4})$$

La fraction atomique d'un élément e contenue dans une phase p est donc déterminée à partir des équations F.2 et F.4 :

$$\psi_p^e = X_p^e f_{n_p} = X_p^e \frac{f_{v_p}}{\Omega_p \sum_i \frac{f_{v_{p_i}}}{\Omega_{p_i}}} \quad (\text{F.5})$$

Il est aussi possible de calculer la fraction atomique d'un élément e rejetée ou absorbée par la transformation d'une phase p , par rapport à la fraction atomique de la phase mère p_m dont elle est issue. Par exemple lors de la transformation $\delta \rightarrow \sigma$, la fraction de phase σ formée absorbe une certaine quantité/fraction de chrome comparée à la fraction de ferrite δ non-vieillie transformée σ . On note Ψ_p^e cette différence de fraction atomique qui a comme expression :

$$\Psi_p^e = (X_p^e - X_{p_m}^e) f_{n_p} = (X_p^e - X_{p_m}^e) \frac{f_{v_p}}{\Omega_p \sum_i \frac{f_{v_{p_i}}}{\Omega_{p_i}}} \quad (\text{F.6})$$

Où $X_{p_m}^e$ est la fraction atomique de la phase mère sur l'état initial à $t = 0$, tandis que X_p^e et f_{v_p} sont des variables de la phase p en fonction

du temps de vieillissement t .

remarque : Dans certains cas, il peut être nécessaire de passer de la fraction atomique f_n à la fraction volumique f_v , par exemple pour comparer les données du logiciel Thermo-Calc[®] présentées sur la figure II.11 aux mesures expérimentales. Un raisonnement similaire à celui de l'équation F.4 peut être suivi pour obtenir :

$$f_{v_p} = \frac{n_p \Omega_p}{n_T \Omega_T} = \frac{n_T f_{n_p} \Omega_p}{n_T \sum_i \Omega_{p_i} f_{n_{p_i}}} = f_{n_p} \frac{\Omega_p}{\sum_i \Omega_{p_i} f_{n_{p_i}}} \quad (\text{F.7})$$

Incertitudes sur ψ_p^e et Ψ_p^e : Celles-ci seront évaluées en appliquant la différentielle logarithmique sur les équations F.5 et F.6. Ce calcul est normalement utilisé pour de petites variations, et pour des variables indépendantes, ce qui n'est pas complètement le cas dans cette étude. Les incertitudes seront donc maximisées. Le terme $\sum_i \frac{f_{v_{p_i}}}{\Omega_{p_i}}$ est égal au nombre d'atomes total n_T du système et est par définition constant. En faisant l'approximation que les différentielles df sont égales aux incertitudes Δf , l'expression littérale de l'incertitude sur ψ_p^e est obtenue :

$$\frac{\Delta \psi_p^e}{\psi_p^e} = \frac{\Delta X_p^e}{X_p^e} + \frac{\Delta f_{v_p}}{f_{v_p}} + \frac{\Delta \Omega_p}{\Omega_p} \quad (\text{F.8})$$

Avec la même démarche, l'expression de l'incertitude relative de Ψ_p^e est obtenue, en considérant que l'incertitude du terme $X_p^e - X_{p_m}^e$ est égale à $\Delta X_p^e + \Delta X_{p_m}^e$:

$$\frac{\Delta \Psi_p^e}{\Psi_p^e} = \frac{\Delta X_p^e + \Delta X_{p_m}^e}{X_p^e + X_{p_m}^e} + \frac{\Delta f_{v_p}}{f_{v_p}} + \frac{\Delta \Omega_p}{\Omega_p} \quad (\text{F.9})$$

Valeurs numériques : Les valeurs des grandeurs utilisées pour calculer les fractions atomiques ψ_p^e et Ψ_p^e sont présentées dans cette partie, ainsi que les incertitudes associées à chacune de ces grandeurs.

Pour chaque phase, le volume atomique Ω peut être estimé en divisant le volume de la maille cristallographique de la phase [ESN 11] par le nombre d'atomes qu'elle contient. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau F.1. La cristallographie des phases est donnée dans

la partie II.1.1.2. L'incertitude sur Ω a été calculée en utilisant la différentielle logarithmique. Les incertitudes sur les paramètres de maille ont été estimées égales à $\Delta a = \frac{a_{max}-a_{min}}{2}$, de même pour Δc . Les valeurs maximales et minimales des paramètres de maille sont présentées dans le tableau I.2 pour les phases secondaires et dans la revue « Super duplex stainless steels » [NIL 92] pour l'austénite γ et la ferrite δ . L'incertitude sur le nombre d'atome par maille n_{Ω_p} a été négligée, car ce paramètre n'est pas indépendant, et elle est considérée incluse dans les incertitudes de composition et de paramètre de maille.

TABLE F.1 – Volumes atomiques Ω_p des différentes phases p_i et calculs des incertitudes correspondantes

phases p_i	γ	δ	$M_{23}C_6$	Cr_2N	σ	α_2'	α_1'
a (Å)	3,60	2,87	10,65	4,796	8,80	2,87	2,87
Δa (Å)	0,02	0,01	0,045	0,01	0,02	0,02	0,02
c (Å)	–	–	–	4,429	4,54	–	–
Δc (Å)	–	–	–	0,015	0,025	–	–
n_{Ω_p}	4	2	116	9	30	2	2
Ω_p (Å ³)	11,66	11,82	10,41	9,80	11,72	11,82	11,82
$\Delta\Omega$ (Å ³)	0,19	0,12	0,13	0,07	0,12	0,25	0,25

Dans le tableau F.2 sont présentées les valeurs utilisées pour calculer les fractions atomiques respectives de carbone contenue dans les $M_{23}C_6$, $\psi_{M_{23}C_6}^C$ et d'azote contenue dans les Cr_2N , $\psi_{Cr_2N}^N$. Les fractions atomiques $X_{M_{23}C_6}^C$ et $X_{Cr_2N}^N$, de carbone dans les $M_{23}C_6$ et d'azote dans les Cr_2N , n'ont pas été déterminées expérimentalement (c.f. partie II.1.1.3) et seront donc considérées comme étant à la stœchiométrie, auxquelles des erreurs relatives de 10 % sont attribuées. Les fractions volumiques de précipités f_{vpp} ont été mesurées par analyse d'images MEB BSE et par FIB-nt (c.f. figure IV.13). Compte tenu du faible volume analysé en FIB-nt, la question de la représentativité se pose. Dans le cas des $M_{23}C_6$, les volumes 15 min et 10 h ont donné la même fraction volumique, qui est donc utilisée dans ce calcul. Une forte incertitude de 100 % lui est de plus attribuée. La fraction de $M_{23}C_6$ étant constante, la fraction de Cr_2N en fonction du temps de vieillissement est estimée égale à $f_{vCr_2N} = f_{vppMEB} - f_{vM_{23}C_6FIB-nt}$. On considèrera que l'incertitude as-

sociée à la fraction de Cr_2N est égale à celle de la fraction de précipités mesurée par MEB. L'incertitude correspondante étant forte sur l'état vieilli 15 min, cela permet de prendre en compte le fait que la mesure de fraction est légèrement sous-estimée en MEB sur cet état de vieillissement (c.f. partie IV.2.2.4). Enfin, pour les états 15 min et 10 h, seules 4 phases ont été considérées pour calculer le terme $\sum_i \frac{f_{vp_i}}{\Omega p_i}$ de l'équation F.5, pour lesquelles on fait l'approximation que $f_{v_\delta} = f_{v_{\delta_m}} - f_{v_{\text{Cr}_2\text{N}}}$ et $f_{v_\gamma} = f_{v_{\gamma_m}} - f_{v_{\text{M}_{23}\text{C}_6}}$, où $f_{v_{\delta_m}}$ et $f_{v_{\gamma_m}}$ sont les fractions volumiques d'austénite γ et de ferrite δ de l'état non-vieilli.

TABLE F.2 – Calculs de la fraction atomique de carbone $\psi_{\text{M}_{23}\text{C}_6}^{\text{C}}$ contenue dans les M_{23}C_6 , sur l'état vieilli 15 min à 690 °C, et des fractions atomiques d'azote $\psi_{\text{Cr}_2\text{N}}^{\text{N}}$ contenues dans les Cr_2N , sur les états vieillis 15 min et 10 h à 690 °C. Les teneurs en carbone et en azote dans le lean duplex 2101 non-vieilli sont respectivement de $0,10 \pm 0,01 \%$ _{at} et de $0,85 \pm 0,03 \%$ _{at} (c.f. tableau II.2)

élément e phase p	carbone	azote	
	M_{23}C_6	Cr_2N	
état vieilli	15 min	15 min	10 h
X_p^e (% _{at})	$20,7 \pm 2,1$	$33,3 \pm 3,3$	$33,3 \pm 3,3$
f_{v_p} (%)	$0,1 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,17$	$0,67 \pm 0,21$
ψ_p^e (% _{at})	$0,023 \pm 0,026$	$0,02 \pm 0,07$	$0,27 \pm 0,12$

Dans le tableau F.3 sont notées les valeurs utilisées pour calculer la fraction de chrome ψ_p^{Cr} contenue dans chaque phase, pour l'état non-vieilli et l'état vieilli 3 300 h à 690 °C. Les données concernant les précipités ont été expliquées pour le tableau précédent. Les X_γ^{Cr} et X_δ^{Cr} de l'état non-vieilli sont données dans le tableau II.3 et les X_p^{Cr} de l'état 3 300 h se trouvent dans le tableau IV.1. Les fractions volumiques et les incertitudes associées ont été présentées sur la figure IV.3, excepté pour les deux types de martensite. Les fractions de α'_1 et de α'_2 seront définies comme $f_{v_{\alpha'_1}} = f_{v_{\gamma_m}} - f_{v_\gamma} - \frac{f_{v_{pp}}}{2}$ et $f_{v_{\alpha'_2}} = f_{v_{\delta_m}} - f_{v_\delta} - f_{v_\sigma} - \frac{f_{v_{pp}}}{2}$, où $f_{v_{\gamma_m}}$ et $f_{v_{\delta_m}}$ sont respectivement les fractions volumiques de l'austénite γ et de la ferrite δ de l'état non-vieilli. En effet la phase mère de α'_1 est l'austénite γ et celle de α'_2 et de la phase σ est la ferrite δ . Sur l'état vieilli 3 300 h à 690 °C la fraction de précipités peut aussi être considérée également répartie dans les deux martensites. Ainsi la somme des fractions

volumiques est égale à 1. Une approximation sur l'incertitude de ces deux valeurs est effectuée, qui sera considérée comme égale à celles de δ et γ . Enfin, la fraction atomique Ψ_p^{Cr} du chrome rejetée ou absorbée par une phase p , par rapport à la phase mère p_m dont elle est issue, est aussi calculée pour chaque phase (c.f. équation F.6). Les phases mères respectives de chaque phase ont été décrites ci-dessus. Dans le cas des précipités, on considère qu'ils remplacent une phase ayant une composition moyenne entre l'austénite γ et la ferrite δ .

TABLE F.3 – Fraction atomique de chrome ψ_p^{Cr} contenue dans chaque phase, sur l'état non-vieilli et l'état vieilli 3 300 h à 690 °C. La teneur en chrome du lean duplex 2101 non-vieilli est de $22,45 \pm 0,4 \text{ \%}_{at}$ (c.f. tableau II.2)

phases p	γ	δ	γ	δ	M ₂₃ C ₆	Cr ₂ N	σ	α_2'	α_1'
état vieilli	non-vieilli		3 300 h 690 °C						
$X_p^{Cr} (\text{\%}_{at})$	21,6	24,0	21,3	20,9	55	63	33	16,7	18,8
$\Delta X_p^{Cr} (\text{\%}_{at})$	0,3	0,2	0,7	0,6	5	6	1	0,6	1,3
$f_{v_p} (\text{\%})$	48	52	17,0	14,8	0,1	0,98	23,3	13,3	30,4
$\Delta f_{v_p} (\text{\%})$	3	3	4	4	0,1	0,24	3	4	4
$\psi_p^{Cr} (\text{\%}_{at})$	10,4	12,4	3,7	3,1	0,06	0,73	2,1	7,7	5,7
$\Delta \psi_p^{Cr} (\text{\%}_{at})$	1,0	0,9	1,0	1,0	0,07	0,26	1,3	1,3	0,8
$\Psi_p^{Cr} (\text{\%}_{at})$	–	–	-0,05	-0,46	0,04	0,47	2,10	-0,97	-0,84
$\Delta \Psi_p^{Cr} (\text{\%}_{at})$	–	–	0,01	0,14	0,04	0,16	0,34	0,33	0,16

On remarque que $\psi_\gamma^{Cr} + \psi_\delta^{Cr} = 22,8 \pm 1,9 \text{ \%}_{at}$ sur l'état non-vieilli (incertitude estimée par une somme quadratique des incertitudes absolues de chaque terme). Ce résultat est cohérent avec la teneur en chrome de $22,45 \pm 0,4 \text{ \%}_{at}$ mesurée par analyse chimique sur l'alliage de base (c.f. tableau II.2). Sur l'état 3 300 h la teneur en chrome $\sum_i \psi_p^{Cr} = 23,1 \pm 2,4$ est cependant légèrement supérieure à celle de l'alliage de base. Il est donc probable que les teneurs en chrome des différentes phases, mesurées par EDS MET et MEB, ou les fractions volumiques de précipités et de phase σ soient légèrement surestimées.

BIBLIOGRAPHIE

- [AAR 99] H. AARONSON, C. PANDE, A synthesis of mechanisms for initiation of the cellular (or discontinuous precipitation) reaction, *Acta Materialia*, vol. 47, 1999, page 175–181.
- [ALF 10] E. ALFONSSON, Lean duplex - the first decade of service experience, *Duplex stainless steel, Conference Proceedings, BEAUNE, France*, 2010, page 787.
- [ALV 09] I. ALVAREZ-ARMAS, S. DEGALLAIS-MOREUIL, Eds., *Duplex Stainless Steels*, ISTE & Wiley, 2009.
- [AND 65] K. W. ANDREWS, Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures, *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 203, 1965, p. 721-727.
- [AUG 91] P. AUGER, F. DANOIX, M. GUTTMANN, D. BLAVETTE, 300 °C - 400 °C aging of the ferrite of a duplex Mo-bearing steel : An atom-probe investigation, *Duplex Stainless Steels '91, Conference Proceedings, BEAUNE, France*, 1991.
- [AUG 95] P. AUGER, F. DANOIX, O. GRISOT, J. P. MASSOUD, J. C. V. DUYSSEN, Spinodal decomposition in duplex stainless steels, investigated by atom probe, neutrons scattering and thermoelectric measurements, *Annales de Physique*, vol. 20, 1995, p. C3-143.
- [BAL 10] S. BALDO, I. MÉSZAROS, Effect of cold rolling on microstructure and magnetic properties in a metastable lean duplex stainless steel, *Journal of Materials Science*, vol. 45, 2010, page 5339–5346.
- [BAV 90] J. BAVAY, *Les aciers inoxydables*, Chapitre XVI, p. 565-610, Les éditions de physique, 1990.
- [BEC 67] F. BECKITT, B. CLARK, Shape and mechanism of formation of $M_{23}C_6$ carbide in austenite, *Acta Metallurgica*, vol. 15, 1967, page 113.
- [BEN 88] D. BENKIRAT, P. MERLE, R. BORRELLY, Effects of precipitation on the thermoelectric-power of Iron carbon alloys, *Acta Metallurgica*, vol. 36, 1988, p. 613-620.
- [BER 13] H. BERNS, V. GAVRILJUK, S. RIEDNER, *High Interstitial Stainless Austenitic Steels*, Springer, 2013.
- [BLA 76] F. BLATT, P. SCHROEDER, C. FOILES, D. GREIG, *Thermoelectric power of metals*, Plenum Press, 1976.

- [BLE 90] O. BLETTON, *Les aciers inoxydables*, Chapitre XIII, p. 491-518, Les éditions de physique, 1990.
- [BOR 85] R. BORRELLY, D. BENKIRAT, Sensitivity of Thermoelectric power to the microstructural state of iron and iron-nitrogen, *Acta Metallurgica*, vol. 33, 1985, page 855.
- [BRA 97] A. BRAHMI, R. BORRELLY, Study of Aluminium nitride precipitation in pure Fe-Al-N alloy by thermoelectric power measurements, *Acta Materialia*, vol. 45, 1997, p. 1889-1897.
- [BRE 82] S. BRENNER, M. MILLER, W. SOFFA, Spinodal decomposition of iron-32 at% chromium at 470 °C, *Scripta Metallurgica*, vol. 16, 1982, page 831.
- [BRO 91] J. BROWN, G. SMITH, Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single and dual-phase Fe-Cr-Ni alloys, *Surface Science*, vol. 246, 1991, page 285.
- [CAB 04] F. CABALLERO, C. CAPDEVILA, L. ALVAREZ, C. G. DE ANDRÉS, Thermoelectric power studies on a martensitic stainless steel, *Scripta Materialia*, vol. 50, 2004, p. 1061-1066.
- [CAH 65] R. CAHN, *Physical Metallurgy*, N.H.P.C., 1965.
- [CAH 68] J. W. CAHN, Spinodal Decomposition, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 242, 1968, page 166.
- [CAL 08] I. CALLIARI, J. DOBRANSZKY, E. RAMOUS, G. STRAFFELINI, G. REBUFFI, Investigation on low Ni duplex stainless steel grades, *6th European Stainless Steel Conference : Science and Market, HELSINKI, Finland, Proceedings, p.623*, 2008.
- [CAL 10] M. CALCAGNOTTO, D. PONGE, E. DEMIR, D. RAABE, Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD, *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, 2010, page 2738.
- [CAL 11] I. CALLIARI, M. PELLIZZARI, M. ZANELATO, E. RAMOUS, The phase stability in Cr-Ni and Cr-Mn duplex stainless steels, *Journal Materials Science*, vol. 46, 2011, p. 6916-6924.
- [CAP 02] C. CAPDEVILA, F. CABALLERO, C. G. DE ANDRES, Determination of Ms Temperature in Steels : A Bayesian Neural Network Model, *ISIJ International*, vol. 42, 2002, p. 894-902.
- [CAP 12] C. CAPDEVILA, M. MILLER, J. CHAO, Phase separation kinetics in a Fe-Cr-Al alloy, *Acta Materialia*, vol. 60, 2012, p. 4673-4684.
- [CAR 08] P. CARVALHO, I. MACHADO, G. SOLORIZANO, A. PADILHA, On Cr₂N precipitation mechanisms in high-nitrogen austenite, *Philosophical Magazine*, vol. 88, n° 2, 2008, p. 229-242.
- [CAY 10] C. CAYRON, F. BARCELO, Y. DE CARLAN, The mechanisms of the fcc-bcc martensitic transformation revealed by pole figures, *Acta Materialia*, vol. 58, 2010, p. 1395 - 1402.

- [CAY 13] C. CAYRON, One-step model of the face-centred-cubic to body-centred-cubic martensitic transformation, *Acta Crystallographica Section A*, vol. 69, 2013, page 498.
- [CER 96] J. CERMAK, J. RUZICKOVA, A. POKORNA, Low-Temperature tracer diffusion of chromium in Fe-Cr Ferritic Alloys, *Scripta Materialia*, vol. 35, 1996, page 3.
- [CHA 71] D. CHANDRA, L. SCHWARTZ, Mössbauer Effect Study of the 475 °C Decomposition of Fe-Cr, *Metallurgical Transactions*, vol. 2, 1971, page 511.
- [CHA 10] J. CHARLES, P. CHEMELLE, The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market futur trends., *Duplex stainless steel, Conference Proceedings, BEAUNE, France*, 2010.
- [CHE 90] L. CHENG, A. BÖTTGER, T. DE KEIJSER, E. MITTEMEIJER, Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites, *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 24, 1990, page 3.
- [CHE 99] S. R. CHEN, H. A. DAVIES, W. M. RAINFORTH, Austenite phase formation in rapidly solidified Fe-Cr-Mn-C Steels, *Acta Materialia*, vol. 47, 1999, p. 4555-4569.
- [CHE 01] T. CHEN, J. YANG, Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering*, vol. A311, 2001, page 28–41.
- [CHE 02] T. CHEN, K. WENG, J. YANG, The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 DSS, *Materials Science and Engineering A*, vol. 338, 2002, p. 259 - 270.
- [CUN 90] P.-J. CUNAT, *Les aciers inoxydables*, Chapitre XXII, p. 795-835, Les éditions de physique, 1990.
- [DAN 91] F. DANOIX, Phénomène de décomposition de la ferrite des aciers austeno-ferritiques : Une étude par microscopie ionique et microanalyse à la sonde atomique., Thèse de doctorat, Université de Rouen, 1991.
- [DAN 92a] F. DANOIX, P. AUGER, D. BLAVETTE, An atom-probe investigation of some correlated phase transformations in Cr, Ni, Mo containing supersaturated ferrites, *Surface Science*, vol. 92, 1992, p. 364 - 369.
- [DAN 92b] F. DANOIX, B. DECONIHOUT, A. BOSTEL, P. AUGER, Some new aspects on microstructural and morphological evolution of thermally aged duplex stainless steels, *Surface Science*, vol. 266, 1992, p. 409-415.
- [DAN 00] F. DANOIX, P. AUGER, Atom Probe Studies of the Fe-Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature : A Review, *Materials Characterization*, vol. 44, 2000, p. 177 - 201.
- [DAV 94] J. DAVIS, Ed., *ASM Specialty Handbook : Stainless Steels*, 1994.
- [DES 90] A. DESESTRET, J. CHARLES, *Les aciers inoxydables*, Chapitre XVIII, p. 631-678, Les éditions de physique, 1990.
- [DUR 03] M. DURAND-CHARRE, *La microstructure des aciers et des fontes : genèse et interprétation*, SIRPE, 2003.

- [EDI 76] J. W. EDINGTON, *Practical electron microscopy in materials science*, Philips Technical Library, 1976.
- [EIC 53] G. EICHELMAN, F. HULL, The effect of composition on the temperature of spontaneous transformation of austenite to martensite in 18-8 type stainless steel, *Trans. Am. Soc. Met.*, vol. 45, 1953, page 77.
- [ESN 11] C. ESNOUF, *Caractérisation microstructurale des matériaux; Analyse par les rayonnements X et électronique*, METIS Lyon Tech, 2011.
- [FAN 10] Y. L. FANG, Z. Y. LIU, W. Y. XUE, H. M. SONG, L. Z. JIANG, Precipitation of Secondary Phases in Lean Duplex Stainless Steel 2101 during Isothermal Ageing, *ISIJ International*, vol. 50, n° 2, 2010, p. 286 - 293.
- [FRO 82] H. FROST, M. ASHBY, *Deformation-mechanism maps*, Pergamon Press, 1982.
- [GAO 09] J. GAO, Y. JIANG, B. DENG, W. ZHANG, C. ZHONG, J. LI, Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques, *Electrochimica Acta*, vol. 54, 2009, page 5830–5835.
- [GAU 12] B. GAULT, M. P. MOODY, J. M. CAIRNEY, S. P. RINGER, *Atom Probe Microscopy*, Springer, 2012.
- [GIA 05] L. A. GIANNUZZI, F. A. STEVIE, Eds., *Introduction to Focused Ion Beams : Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*, Springer, 2005.
- [GUT 09] I. GUTIERREZ, A. IZA-MENDIA, *Duplex Stainless steels*, Chapitre I, p. 1-46, ISTE & WILEY, 2009.
- [Hé 96] M. HÉDIN, J. P. MASSOUD, F. DANOIX, Influence of the quenching rate on the spinodale decomposition in a duplex stainless steel, *Journal de Physique IV*, vol. 6, 1996, p. C5-235.
- [Hä 04] M. HÄTTESTRAND, J.-O. NILSSON, K. STILLER, P. LIU, M. ANDERSSON, Precipitation hardening in a 12%Cr–9%Ni–4%Mo–2%Cu stainless steel, *Acta Materialia*, vol. 52, 2004, page 1023.
- [HAM 12a] T. HAMAOKA, A. NOMOTO, K. NISHIDA, K. DOHI, N. SONEDA, Accurate determination of the number density of G-phase precipitates in thermally aged duplex stainless steel, *Philosophical Magazine*, vol. 92, 2012, page 2716–2732.
- [HAM 12b] T. HAMAOKA, A. NOMOTO, K. NISHIDA, K. DOHI, N. SONEDA, Effects of aging temperature on G-phase precipitation and ferrite-phase decomposition in duplex stainless steel, *Philosophical Magazine*, vol. 92, 2012, page 4354–4375.
- [HED 13] P. HEDSTRÖM, F. HUYAN, J. ZHOU, S. WESSMAN, M. THUVANDER, J. ODQVIST, The 475°C embrittlement in Fe–20Cr and Fe–20Cr–X (X = Ni, Cu, Mn) alloys studied by mechanical testing and atom probe tomography, *Materials Science and Engineering A*, vol. 574, 2013, page 123.

-
- [HER 10] S. HERTZMAN, J. CHARLES, On the effect of nitrogen on DSS., *Duplex stainless steel, Conference Proceedings, BEAUNE, France*, 2010.
- [HOL 06] L. HOLZER, B. MUENCH, M. WEGMANN, P. GASSER, FIB-Nanotomography of Particulate Systems – Part I : Particle Shape and Topology of Interfaces, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, 2006, page 2577.
- [HON 01] H. HONG, B. RHO, S. NAM, Correlation of the $M_{23}C_6$ precipitation morphology with grain boundary characteristics in austenitic stainless steel, *Materials Science and Engineering*, vol. A318, 2001, page 285–292.
- [HOU 04] M. HOUZÉ, X. KLÉBER, F. FOUQUET, M. DELNONDEDIEU, Study of molybdenum precipitation in steels using thermoelectric power measurement, *Scripta Materialia*, vol. 51, 2004, page 1171–1176.
- [HUA 05] C.-S. HUANG, C.-C. SHIH, Effects of nitrogen and high temperature aging on σ -phase precipitation of duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering A*, vol. 402, 2005, p. 66-75.
- [HUM 01] F. J. HUMPHREYS, Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction, *Journal of materials science*, vol. 36, 2001, page 3833.
- [JOH 02] P. JOHANSSON, M. LILJAS, A new lean duplex stainless steel for construction purposes, *4th Stainless Steel and Market Congress, PARIS, France, Proceedings*, 2002.
- [JOS 91] B. JOSEFSSON, J.-O. NILSSON, A. WILSON, Phase transformations in duplex steels and the relation between continuous cooling and isothermal aging treatment, *Duplex Stainless Steels '91, Conference Proceedings, BEAUNE, France*, 1991.
- [KAS 61] J. KASPER, The ordering of atoms in the chi-phase of the iron-chromium-molybdenum system, *Acta Metallurgica*, vol. 2, 1961, p. 456-461.
- [KEL 07] T. F. KELLY, M. K. MILLER, Invited review article : Atom probe tomography, *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, 2007.
- [KIK 91] M. KIKUCHI, M. KAJIHARA, S.-K. CHOI, Cellular precipitation involving both substitutional and interstitial solutes : cellular precipitation of Cr_2N in Cr-Ni austenitic steels, *Materials Science and Engineering*, vol. A146, 1991, p. 131 - 150.
- [KLE 05] X. KLEBER, L. SIMONET, F. FOUQUET, M. DELNONDEDIEU, Thermoelectric power of a two-dimensional metal/metal composite : a numerical approach, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 13, 2005, page 341.
- [KLE 06] X. KLEBER, L. SIMONET, F. FOUQUET, A computational study of the thermoelectric power of 2D two phase materials, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 14, 2006, page 21.
-

- [KNI 10] K. KNIPLING, D. ROWENHORST, R. FONDA, G. SPANOS, Effects of focused ion beam milling on austenite stability in ferrous alloys, *Materials Characterization*, vol. 61, 2010, page 1.
- [KNU 04] R. KNUTSEN, C. LANG, J. BASSON, Discontinuous cellular precipitation in a Cr–Mn–N steel with niobium and vanadium additions, *Acta Materialia*, vol. 52, 2004, p. 2407-2417.
- [KUR 30] G. KURDJUMOW, G. SACHS, Über den Mechanismus der Stahlhärtung, *Zeitschrift für Physik*, vol. 64, 1930, p. 325-343.
- [LAC 90a] P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BÉRANGER, Eds., *Les aciers inoxydables*, Les éditions de physique, 1990.
- [LAC 90b] P. LACOMBE, G. BÉRANGER, *Les aciers inoxydables*, Chapitre II, p. 11-58, Les éditions de physique, 1990.
- [LAN 75] J. LANGER, M. BAR-ON, H. MILLER, New computational method in the theory of spinodal decomposition, *Physical Review A*, vol. 11, 1975, page 1417.
- [LAR 11] N. O. LARA, A. RUIZ, C. RUBIO, R. R. AMBRIZ, A. MEDINA, Non destructive assessing of the aging effects in 2205 duplex stainless steel using thermoelectric power, *NDT&E International*, vol. 44, 2011, p. 463-468.
- [LAS 05] A. LASSEIGNE, D. OLSON, H.-J. KLEEBE, T. BOELLINGHAUS, Microstructural assessment of Nitrogen-strengthened austenitic stainless steel welds using Thermoelectric power, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 36, 2005, page 3031.
- [LAV 01] N. LAVAIRE, J. MERLIN, V. SARDOY, Study of ageing in strained ultra and extra low carbon steels by thermoelectric power measurement, *Scripta Materialia*, vol. 44, 2001, page 553.
- [LAV 04] N. LAVAIRE, V. MASSARDIER, J. MERLIN, Quantitative evaluation of the interstitial content (C and/or N) in solid solution in extra-mild steels by thermoelectric power measurements, *Scripta Materialia*, vol. 50, 2004, page 131.
- [LEA 92] T. LEAX, S. BRENNER, J. SPITZNAGEL, Atom Probe Examination of Thermally Aged CF8M Cast Stainless Steel, *Metallurgical Transactions A*, vol. 23A, 1992, page 2725.
- [LEB 96] J.-M. LEBORGNE, Appareil de mesure locale du pouvoir thermo-électrique ; Application au contrôle du vieillissement thermique des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés des réacteurs à eau pressurisée, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 1996.
- [LEE 99] K. LEE, H. CHOI, D. CHOI, Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 285, 1999, page 156–161.

- [LEE 04] T.-H. LEE, C.-S. OH, C. G. LEE, S.-J. KIM, S. TAKAKI, Precipitation of σ -phase in high-nitrogen austenitic 18Cr-18Mn-2Mo-0.9N stainless steel during isothermal aging, *Scripta Materialia*, vol. 50, 2004, page 1325.
- [LEE 05] T.-H. LEE, C.-S. OH, H. N. HAN, C. G. LEE, S.-J. KIM, S. TAKAKI, On the crystal structure of Cr_2N precipitates in high-nitrogen austenitic stainless steel, *Acta Crystallographica Section B*, vol. 61, 2005, p. 137-144.
- [LEE 06] T.-H. LEE, S.-J. KIM, S. TAKAKI, Time-Temperature-Precipitation Characteristics of High-Nitrogen Austenitic Fe-18Cr-18Mn-2Mo-0.9N Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 37A, 2006, p. 3445 - 3454.
- [LEE 11] T.-H. LEE, H.-Y. HA, S.-J. KIM, Precipitation of Second Phases in High-interstitial alloyed austenitic steel, *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 42A, 2011, page 3543.
- [LEE 12] T.-H. LEE, H.-Y. HA, B. HWANG, S.-J. KIM, Isothermal Decomposition of Ferrite in a High-Nitrogen, Nickel-Free Duplex Stainless Steel., *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 43, 2012, p. 822-832.
- [LEM 98] C. LEMOINE, A. FNIDIKI, J. TEILLET, M. HÉDIN, F. DANOIX, Mössbauer study of the ferrite decomposition in unaged duplex stainless steels, *Scripta Materialia*, vol. 39, 1998, page 61.
- [LIL 08a] M. LILJAS, 80 years with duplex steels, a historic review and prospects for the future, *6th European Stainless Steel Conference : Science and Market, HELSINKI, Finland, Proceedings, p.535*, 2008.
- [LIL 08b] M. LILJAS, P. JOHANSSON, H.-P. LIU, C. A. OLSSON, Development of a lean duplex stainless steel, *Steel research international*, vol. 79, 2008, p. 466-473.
- [LIU 08] H.-P. LIU, P. JOHANSSON, M. LILJAS, Structural evolution of LDX 2101® (EN 1.4162) during isothermal ageing at 600-850°C, *6th European Stainless Steel Conference : Science and Market, HELSINKI, Finland, Proceedings, p.555*, 2008.
- [LO 09] K. LO, C. SHEK, J. LAI, Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering*, vol. R 65, 2009, p. 39 - 104.
- [LUK 07] H. LUKAS, S. FRIES, B. SUNDAM, *Computational Thermodynamics : the Calphad Method*, Cambridge University Press, 2007.
- [MAC 00] I. F. MACHADO, A. F. PADILHA, Aging Behaviour of 25Cr-17Mn High Nitrogen Duplex Stainless Steel, *ISIJ International*, vol. 40, n° 7, 2000, p. 719-724.
- [MAN 01] I. MANNA, S. K. PABI, W. GUST, Discontinuous reactions in solids, *International Materials Reviews*, vol. 46, n° 2, 2001, p. 53-91.
- [MAS 00] V. MASSARDIER, T. EPICIER, P. MERLE, Correlation between the microstructural evolution of a 6061 aluminium alloy and the evolution of its thermoelectric power, *Acta Materialia*, vol. 48, 2000, p. 2911-2924.

- [MAS 03] V. MASSARDIER, V. GUÉTAZ, J. MERLIN, M. SOLER, Kinetic and microstructural study of aluminium nitride precipitation in a low carbon aluminium-killed steel, *Materials Science and Engineering*, vol. A355, 2003, p. 299-310.
- [MAT 97] A. MATEO, L. LLANES, M. ANGLADA, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *Journal of Materials Science*, vol. 32, 1997, p. 4533-4540.
- [MEH 90] H. MEHRER, Ed., *Landolt-Börnstein, New Series, Group III : volume 26, Diffusion In Solids Metals and Alloys*, Springer, 1990.
- [MEY 11] N. MEYER, M. MANTEL, A. GAUTHIER, C. BOURGIN, Long term aging of various duplex stainless steels between 250°C and 400°C – relationship between toughness measurements and metallurgical parameters, *Revue de Métallurgie*, vol. 108, 2011, page 213–223.
- [MIL 95] M. MILLER, J. HYDE, A. CEREZO, G. SMITH, Comparison of low temperature decomposition in Fe-Cr and duplex stainless steels, *Applied Surface Science*, vol. 87/88, 1995, p. 323-328.
- [MIL 96a] M. K. MILLER, A. CEREZO, M. G. HETHERINGTON, G. D. W. SMITH, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Oxford University Press, 1996.
- [MIL 96b] M. MILLER, I. ANDERSON, J. BENTLEY, K. RUSSELL, Phase separation in the Fe-Cr-Ni system, *Applied Surface Science*, vol. 94/95, 1996, p. 391-397.
- [MIT 10] J. MITHIEUX, R. FOURMENTIN, 475°C embrittlement in Duplex : a review, *Duplex stainless steel, Conference Proceedings, BEAUNE, France*, 2010.
- [MUR 99] M. MURAYAMA, Y. KATAYAMA, K. HONO, Microstructural Evolution in a 17-4 PH Stainless Steel after Aging at 400°C, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30A, 1999, page 345.
- [NIL 92] J.-O. NILSSON, Super duplex stainless steels, *Materials Science and Technology*, vol. 8, 1992, page 685.
- [NIL 93] J.-O. NILSSON, A. WILSON, Influence of isothermal phase transformation on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507, *Materials Science and Technology*, vol. 9, 1993, page 545.
- [NIL 10] J.-O. NILSSON, G. CHAI, The physical properties of DSS, *Duplex stainless steel, Conference Proceedings, BEAUNE, France*, 2010.
- [NIS 34] Z. NISHIYAMA, X-ray Investigation of the Mechanism of the Transformation from Face-centered Cubic Latticee to Body-centered Cubic, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, vol. 23, 1934, page 637.
- [NOR 35] L. NORDHEIM, C. GORTER, Bemerkungen über thermokraft und widerstand, *Physica*, vol. 2, 1935, page 383.
- [NOV 09] S. NOVY, Mécanismes de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austénoferritiques., Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2009.

- [PAD 02] A. PADILHA, P. RIOS, Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels, *ISIJ International*, vol. 42, 2002, p. 325-337.
- [PAD 09] A. F. PADILHA, R. L. PLAUT, *Duplex Stainless Steels*, Chapitre III, p. 115-139, ISTE & WILEY, 2009.
- [PAR 11] C. PAREIGE, S. NOVY, S. SAILLET, P. PAREIGE, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years), *Journal of Nuclear Materials*, vol. 411, 2011, p. 90-96.
- [PER 73] R. PERKINS, R. PADGETT, N. TUNALI, Tracer diffusion of ^{59}Fe and ^{51}Cr in Fe-17wt% Cr-12wt% Ni austenitic alloy, *Metallurgical Transactions*, vol. 4, 1973, page 2535.
- [PER 05] M. PEREZ, F. PERRARD, V. MASSARDIER, X. KLEBER, A. DESCHAMPS, H. D. MONESTROL, P. PAREIGE, G. COVAREL, Low-temperature solubility of copper in iron experimental study using thermoelectric power, small angle X-ray scattering and tomographic atom probe, *Philosophical Magazine*, vol. 85, 2005, page 2197.
- [PER 09a] M. PEREZ, V. MASSARDIER, X. KLEBER, Thermoelectric power applied to metallurgy : principle and recent applications, *International Journal of Materials Research*, vol. 100, 2009, page 1461.
- [PER 09b] M. PEREZ, C. SIDOROFF, A. VINCENT, C. ESNOUF, Microstructural evolution of martensitic 100Cr6 bearing steel during tempering : From thermoelectric power measurements to the prediction of dimensional changes, *Acta Materialia*, vol. 57, 2009, page 3170.
- [PET 93] Y. N. PETROV, On the carbon distribution at structural imperfections in manganese austenite, *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 29, 1993, page 1471.
- [PET 99] Y. PETROV, V. GAVRILJUK, H. BERNS, C. ESCHER, Nitrogen partitioning between matrix, grain boundaries and precipitates in high-alloyed austenitic steels, *Scripta Materialia*, vol. 40, 1999, page 669.
- [PEU 08] J. PEULTIER, E. CHAUVEAU, S. JACQUES, M. MANTEL, A new lean duplex stainless steel with high mechanical and corrosion properties : 1.4062, *6th European Stainless Steel Conference : Science and Market, HELSINKI, Finland, Proceedings, p.605*, 2008.
- [POR 92] D. PORTER, K. EASTERLING, *Phase Transformations in Metals and Alloys, second edition*, Chapman & Hall, 1992.
- [POU 04] J. POUCHOU, Ed., *L'analyse EBSD principes et applications*, EDP sciences, 2004.
- [PRY 60] L. PRYCE, K.-W. ANDREWS, Practical estimation of composition balance and ferrite content in stainless steels, *Journal Iron Steel Institute*, , 1960, page 415.
- [RAG 94] V. RAGHAVAN, D. ANTIA, The Chromium Equivalents of Selected Elements in Austenitic Stainless Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 25A, 1994, page 2675.

- [RAM 03] A. RAMIREZ, J. LIPPOLD, S. BRANDI, The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels, *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 34A, 2003, page 1575.
- [RED 91] A. REDJAÏMIA, G. METAUER, M. GANTOIS, Decomposition of delta ferrite in a Fe-22Cr-5Ni-3Mo-0.03C duplex stainless steel. A morphological and structural study., *Duplex Stainless Steels '91, Conference Proceedings, BEAUNE, France*, 1991.
- [SCH 49] A. SCHAEFFLER, Constitution diagram for stainless steel weld metal, *Metal Progress*, , 1949.
- [SCH 09] A. J. SCHWARTZ, M. KUMAR, B. L. ADAMS, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Springer, 2009.
- [SCH 12] C. A. SCHNEIDER, W. S. RASBAND, K. W. ELICEIRI, NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis, *Nature Methods*, vol. 9, 2012, page 671.
- [SEN 04] M. SENNOUR, P. H. JOUNEAU, C. ESNOUF, TEM and EBSD investigation of continuous and discontinuous precipitation of CrN in nitrated pure Fe-Cr alloys, *Journal of Materials Science*, vol. 39, 2004, p. 4521-4531.
- [SIM 96] J. SIMMONS, Overview : high-nitrogen alloying of stainless steels, *Materials Science and Engineering A*, vol. 207, 1996, p. 159-169.
- [SIN 67] L. SINGHAL, J. MARTIN, The growth of $M_{23}C_6$ carbide on incoherent twin boundaries in austenite, *Acta Metallurgica*, vol. 15, 1967, p. 1603-1610.
- [SMI 04] A. SMITH, H. LUO, D. HANLON, J. SIETSMA, S.ZWAAG, Recovery Processes in the Ferrite Phase in C-Mn Steel, *ISIJ International*, vol. 44, 2004, page 1188.
- [SOL 78] H. D. SOLOMON, L. M. LEVINSON, Mössbauer effect study of 475 °C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels, *Acta Metallurgica*, vol. 26, 1978, page 429.
- [SOU 01] T. SOURMAIL, Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels, *Materials Science and Technology*, vol. 17, 2001, p. 1-12.
- [SPE 69] G. SPEICH, Tempering of low-carbon martensite, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 245, 1969, page 2553.
- [SPI 63] F. SPIEGEL, D. BARDOS, P. BECK, Ternary G and E silicides and germanides of transition elements, *Transactions of the Metallurgical Society of AIMA*, vol. 227, 1963, page 575.
- [STI 98] K. STILLER, M. HÄTTESTRAND, F. DANOIX, Precipitation in 9Ni-12Cr-2Cu maraging steels, *Acta materialia*, vol. 46, 1998, page 6063.
- [TAK 11] T. TAKEUCHI, J. KAMEDA, Y. NAGAI, T. TOYAMA, Y. NISHIYAMA, K. ONIZAWA, Study on microstructural changes in thermally-aged stainless steel weld-overlay cladding of nuclear reactor pressure vessels by atom probe tomography, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 415, 2011, p. 198-204.

-
- [THO 90] B. THOMAS, G. HENRY, *Les aciers inoxydables*, Chapitre III, p. 59-107, Les éditions de physique, 1990.
- [THU 12] M. THUVANDER, J. ZHOU, J. ODQVIST, S. HERTZMAN, P. HEDSTRÖM, Observations of copper clustering in a 25Cr-7Ni super duplex stainless steel during low-temperature aging under load, *Philosophical Magazine Letters*, vol. 92, 2012, page 336.
- [VIL 06] D. M. E. VILLANUEVA, F. C. P. JUNIOR, R. L. PLAUT, A. F. PADILHA, Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels : austenitic, superferritic and duplex, *Materials Science and Technology*, vol. 22, 2006, page 1098.
- [WEN 04] K. WENG, H. CHEN, J. YANG, The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering A*, vol. 379, 2004, page 119–132.
- [WES 10] E. M. WESTIN, Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101®, Thèse de doctorat, Royal Institute of Technology School of Industrial Engineering and Management, 2010.
- [WIL 57] R. WILLIAMS, H. PRAXTON, The nature of aging of binary chromium alloys around 500°C, *Journal Iron Steel Institute*, vol. 185, 1957, p. 358-374.
- [WIL 09] D. B. WILLIAMS, C. B. CARTER, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, 2009.
- [YAK 87] H. L. YAKEL, Atom Distributions in Tau-Carbide phases : Fe and Cr Distributions in $(\text{Cr}_{23-x}\text{Fe}_x)\text{C}_6$, *Acta Crystallographica B*, vol. 43, 1987, page 230.
- [YAO 07] N. YAO, Ed., *Focused Ion Beam Systems : Basics and Applications*, Cambridge University Press, 2007.
- [ZHA 08] W. ZHANG, J. LAIZHU, H. JINCHENG, S. HONGMEI, Study of mechanical and corrosion properties of a Fe-21.4Cr-6Mn-1.5Ni-0.24N-0.6Mo duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering*, vol. A 497, 2008, p. 501-504.
- [ZHA 09] W. ZHANG, L. JIANG, J. HU, H. SONG, Effect of ageing on precipitation and impact energy of 2101 economical duplex stainless steel, *Materials Characterization*, vol. 60, 2009, p. 50-55.
- [ZHA 10] W. ZHANG, L. JIANG, J. GAO, Study of precipitation in 2101 Duplex stainless steel, *Materials Science and Technology*, vol. 26, 2010, page 5.
- [ZHO 12] J. ZHOU, J. ODQVIST, M. THUVANDER, S. HERTZMAN, P. HEDSTRÖM, Concurrent phase separation and clustering in the ferrite phase during low temperature stress aging of duplex stainless steel weldments, *Acta Materialia*, vol. 60, 2012, page 5818.

FOLIO ADMINISTRATIF

THÈSE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

NOM : MAETZ

Date de Soutenance : 10 janvier 2014

Prénom : Jean-Yves

TITRE : Évolution de la microstructure d'un acier inoxydable lean duplex lors du vieillissement

Nature : Doctorat

Numéro d'ordre : 2014-ISAL-0008

École doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

RÉSUMÉ :

Les aciers inoxydables lean duplex sont une famille d'aciers austéno-ferritiques allégés en nickel et en molybdène, qui s'est développée à la fin des années 1990. Le compromis propriétés mécaniques, propriétés de résistance à la corrosion et coût de matière première place cette famille comme une alternative intéressante aux aciers austénitiques standards, et en particulier aux 304/304L qui représentent actuellement les deux tiers de la production d'acier inoxydable. Cependant, cette famille étant relativement récente, la stabilité en température des aciers lean duplex a été relativement peu étudiée, en particulier lors de maintiens prolongés en température.

Dans le cadre de cette thèse, l'évolution microstructurale d'un acier lean duplex 2101 a été étudiée, lors de vieillissements isothermes à des températures comprises entre 70 °C et 850 °C, pour des temps s'échelonnant de quelques minutes à plusieurs mois. Les cinétiques de vieillissement ont été suivies par mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE), à partir desquelles des états vieillis ont été sélectionnés pour être caractérisés par microscopie électronique et par sonde atomique tomographique. A des températures intermédiaires de 350 – 450 °C, la ferrite de l'acier lean duplex 2101 est sujette à la démixtion Fe-Cr et à la formation d'amas enrichis en Ni-Mn-Si-Al-Cu, malgré les faibles teneurs en nickel de cette nuance. Ces phénomènes sont détectés par une forte augmentation du PTE. Pour des températures plus élevées, à 700 °C environ, une approche multi-techniques et multi-échelles a permis de décrire précisément les mécanismes qui régissent les différentes évolutions microstructurales : la germination et la croissance de $M_{23}C_6$ et de Cr_2N , observés dès quelques minutes de vieillissement aux joints de phases, la précipitation de la phase σ pour des temps de vieillissement plus importants qui s'accompagne d'une transformation de la ferrite δ en austénite secondaire γ_2 , et la transformation partielle de l'austénite en martensite lors du refroidissement des échantillons vieillis. L'effet des différentes phases sur le PTE de l'acier lean duplex peut être décrit qualitativement lors du vieillissement par une loi des mélanges.

MOTS-CLÉS : acier inoxydable – lean duplex – cinétique de vieillissement – nitrures Cr_2N – carbures $M_{23}C_6$ – phase sigma – décomposition spinodale – phase G – pouvoir thermoélectrique – microscopie électronique – nano-tomographie FIB

Laboratoire(s) de recherche : MATériaux : Ingénierie et Science (MATEIS)
UMR CNRS 5510 - INSA de Lyon
7 avenue Jean Capelle
69 621 Villeurbanne cedex - France

Directeurs de thèse : S. CAZOTTES, C. VERDU, X. KLÉBER

Président du jury : A. FRACZKIEWICZ

Composition du jury : A. FRACZKIEWICZ, LGF, ENSM de Saint Étienne (Président)
M. VÉRON, SIMAP, PHELMA Grenoble (Rapporteur)
P. JACQUES, IMAP, Université Catholique de Louvain (Rapporteur)
F. DANOIX, GPM, Université de Rouen (Examinateur)
C. CAYRON, CEA-LITEN (Examinateur)
X. KLÉBER, MATEIS, INSA de Lyon (Directeur)
C. VERDU, MATEIS, INSA de Lyon (Directeur)
S. CAZOTTES, MATEIS, INSA de Lyon (Directeur)
J.-D. MITHIEUX, APERAM (Invité)

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2014ISAL0008/these.pdf>

© [J.-Y. Maetz], [2014], INSA de Lyon, tous droits réservés