



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles

Jonathan Emo

► **To cite this version:**

Jonathan Emo. Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles. Physique [physics]. Université de Rouen, 2014. Français. NNT: . tel-01116953

**HAL Id: tel-01116953**

**<https://theses.hal.science/tel-01116953>**

Submitted on 17 Feb 2015

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

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

UNIVERSITE DE ROUEN  
U.F.R. DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
Ecole doctorale « SPMII »

## **THESE**

Pour l'obtention du grade de

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

Présenté par

**Jonathan EMO**

**Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo  
des transformations de phase dans la ferrite des  
aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles**

Soutenue le 17 décembre 2014

Membres du jury :

**Mme C. BECQUART, Professeur des Universités, Rapporteur**  
**M. Y. LE BOUAR, Directeur de recherche LEM (CNRS/ONERA), Rapporteur**  
**M. P. PAREIGE, Professeur des Universités, Président**  
**M. S. SAILLET, Ingénieur de recherche, EDF R&D, Examineur**  
**M. C. DOMAIN, Ingénieur de recherche, EDF R&D, Examineur**  
**Mme C. PAREIGE, Maître de conférence, Directrice de Thèse**



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Philippe Pareige pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein du Groupe de Physique des Matériaux. Ce fut un privilège de pouvoir faire cette thèse dans un laboratoire aussi dynamique et avec des conditions de travail aussi excellentes.

Je remercie Madame Cristelle Pareige, directrice de cette thèse, pour m'avoir fait confiance pendant ces trois années. Je suis infiniment reconnaissant pour le temps consacré à l'encadrement de cette thèse. Je la remercie aussi pour l'ensemble de ce que j'ai pu apprendre pendant ces trois années.

Je souhaite ensuite remercier Monsieur Sébastien Saillet et Monsieur Christophe Domain du centre R&D d'EDF Les Renardières pour leurs nombreux conseils et aussi pour leur expertise.

Je remercie l'ensemble des personnes du GPM qui m'ont aidé à mener à bien ce travail de thèse. Je pense particulièrement à Fabien Cuvilly, Béatrice Foulon, Gerald Da Costa et Auriane Etienne.

Je remercie l'ensemble des doctorants et post-doctorants pour la bonne humeur qu'ils apportent au laboratoire et pour les différentes sorties qui ont été organisées.

Je salue particulièrement les doctorants du bureau du deuxième étage. Ça a été vraiment sympa de partager le bureau avec eux. Merci pour l'ambiance et la bonne humeur. Manon, Nooshin et Isabelle merci pour le brin de folie que vous avez insufflé au bureau.

Un grand merci à Alexis, Maher, Charly et Georges pour les moments passés ensemble au labo et surtout en dehors. Sans vous ces trois années auraient été vraiment moins fun !!! Bon courage pour la fin de votre thèse et je vous souhaite le meilleur pour la suite.

Enfin, je remercie ma famille pour leur soutien inconditionnel pendant ces trois années mais aussi pendant l'ensemble de mon parcours universitaire. Je n'aurais jamais pu arriver jusque-là sans leur aide.



**Introduction ..... 9**

**Chapitre 1 : Généralités sur les aciers austéno-ferritiques et les transformations de phases à l'origine de leur vieillissement ..... 13**

1.	Introduction .....	13
1.1.	Contexte de l'étude.....	13
1.2.	Fabrication des aciers duplex et rôle des éléments d'addition .....	14
1.2.1.	Process de fabrication des aciers duplex .....	14
1.2.2.	Rôle des éléments d'addition .....	16
1.3.	Vieillissement thermique des aciers duplex .....	18
2.	Transformations de phases dans la ferrite des aciers duplex .....	22
2.1.	Théorie de la décomposition spinodale.....	23
2.1.1.	Concept général.....	23
2.1.2.	Théorie non linéaire de Cahn-Hilliard .....	25
2.1.3.	Linéarisation de la théorie de Cahn-Hilliard .....	27
2.1.4.	Validité de la théorie linéaire de Cahn-Hilliard .....	29
2.1.5.	Fluctuations de concentration thermiques.....	30
2.1.6.	Théorie LBM.....	31
2.1.7.	Evolution de l'exposant effectif aux temps longs dans le cas d'une structure interconnectée : modèle de Huse.....	34
2.1.8.	Effets lié à la trempe.....	36
2.2.	Précipitation de la phase G.....	39
2.2.1.	Cristallographie de la phase G .....	39
2.2.2.	Mécanisme de formation de la phase G .....	40
2.3.	Cinétique des transformations de phase dans la ferrite des aciers duplex .....	41
2.3.1.	Evolution de la décomposition spinodale.....	41
2.3.2.	Cinétique de précipitation de la phase G.....	45
2.3.3.	Vieillissement accéléré en laboratoire.....	47
3.	Durcissement de la ferrite des aciers duplex .....	49
3.1.	Durcissement en solution solide.....	50
3.2.	Durcissement par décomposition spinodale.....	53
3.3.	Lien entre durcissement et la dureté de la ferrite. ....	56

**Chapitre 2 : Techniques expérimentales et méthode de simulation..... 65**

1.	Techniques expérimentales .....	66
1.1.	Microscopie ionique .....	66
1.1.1.	Généralités.....	66
1.1.2.	Grandissement et résolution des images ioniques.....	67
1.1.3.	Contraste de pôle .....	67
1.2.	Sonde atomique 3D .....	68
1.2.1.	Principe.....	68
1.2.2.	Rendement de détection et résolution spatiale .....	70
1.2.3.	Reconstruction 3D et paramètres de reconstruction.....	71
1.2.4.	Résolution en masse et mesure de composition .....	72
1.2.5.	Artefacts .....	75
1.2.6.	Caractérisation des phases.....	78
1.3.	Microdureté Vickers.....	92

2.	Méthodes de simulation .....	94
2.1.	Simulation Monte Carlo dans l'ensemble semi-grand canonique.....	95
2.2.	Monte Carlo cinétique atomique .....	97
2.2.1.	Equation pilote. ....	97
2.2.2.	Modèle de diffusion : modèles de liaisons coupées .....	98
2.2.3.	Modèle de cohésion : interaction de paire.....	99
2.2.4.	Algorithme à temps de résidence .....	100

### **Chapitre 3 : Etude de la cinétique de décomposition de la ferrite dans des aciers duplex et de leurs alliages modèles ..... 105**

1.	Aciers duplex avec et sans Mo .....	106
1.1.	Evolution microstructurale de la ferrite d'un acier duplex pauvre en Mo – comparaison avec des aciers riches en Mo.....	106
1.1.1.	Présentation des matériaux.....	106
1.1.2.	Etats de références.....	107
1.1.3.	Cinétique de décomposition dans la ferrite de l'acier sans Mo (Acier C) – Résultats .....	109
1.1.4.	Comparaison à la cinétique de décomposition dans les aciers riches en Mo - Discussion .....	116
1.2.	Lien microstructure – propriétés mécaniques .....	130
1.2.1.	Durcissement par solution solide .....	132
1.2.2.	Influence des cinétiques de transformations de phase sur la dureté des aciers duplex .....	134
2.	Etude des alliages modèles.....	145
2.1.	Présentation des matériaux.....	145
2.2.	Mesures de microdureté dans la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si, 7Ni-Si-Mo et 10Ni-Si-Mo – influences du Ni et du Mo.....	147
2.3.	Etude de l'effet du Mo sur la décomposition de la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo.....	149
2.3.1.	Composition de la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo.....	149
2.3.2.	Caractérisation de la décomposition spinodale de la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo vieilli 1 000h et 2 500h à 350°C .....	151
2.3.3.	Caractérisation de la précipitation de phase G dans la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo .....	152
2.4.	Bilan sur les alliages modèles .....	156
3.	Conclusion et perspectives .....	158

### **Chapitre 4 : Modélisation des transformations de phases des aciers duplex – comparaison avec l'expérience..... 163**

1.	Modélisation de la ferrite des aciers duplex par un alliage ABC triphasé .....	163
1.1.	Paramètres thermodynamiques et section ternaire simulée.....	163
1.2.	Paramètres cinétiques .....	167
1.3.	Cinétique de décomposition de l'alliage $A_{68}B_{27}C_5$ et comparaison avec un acier duplex .....	171
2.	Etude des effets de trempe .....	176
2.1.	Simulation Monte Carlo d'une trempe finie à vitesse constante.....	176

2.2. Résultats .....	177
3. Conclusion.....	182
<b>Conclusion.....</b>	<b>187</b>



## Introduction

Le réacteur à eau pressurisée est la filière la plus utilisée à ce jour pour la production d'électricité par fission nucléaire en France. Ce type de réacteur mis en service au début des années 70 est constitué de deux circuits principaux ; le circuit primaire et le circuit secondaire. Les matériaux constituant le circuit primaire doivent être conçus pour être capable de transporter de l'eau chauffée à des températures allant jusqu'à 325 °C sous une pression de 155 bars pendant plusieurs dizaines d'années. De plus certaines parties de ce circuit se présentent sous des formes complexes telles que les coudes moulés, les volutes de pompes primaires, les robinets et les piquages.

Le challenge à l'époque de la conception des REP était donc de concevoir des matériaux résistants à des contraintes thermo-mécaniques sévères et résistants à la corrosion. De plus ces matériaux devaient posséder d'excellentes caractéristiques de fonderie afin de permettre la fabrication de pièces moulées sans défauts internes et ainsi pouvoir être élaborés sous forme de pièces complexes. La gamme de matériaux qui remplit ce cahier des charges est celle des aciers inoxydables austéno-ferritiques, aussi appelés aciers duplex. Ces aciers sont riches en chrome mais contiennent aussi des éléments d'addition tels que le nickel, le silicium, le manganèse ou le molybdène. D'une part, ces éléments permettent de fixer la teneur en ferrite qui va déterminer les propriétés mécaniques et les propriétés de fonderie de l'acier duplex. D'autre part, chacun de ces éléments permet d'améliorer les autres propriétés de l'acier telles que la résistance à l'oxydation, la soudabilité ou encore la température de transition ductile-fragile.

Les aciers duplex sont généralement séparés en deux catégories selon leur teneur en molybdène. Ainsi, ils existent les aciers duplex riches en Mo et les aciers duplex pauvres en Mo. Généralement, les aciers riches en Mo, élément alphasène, contiennent aussi plus de Ni qui est gammagène, afin de contrôler la teneur en ferrite.

Il est connu qu'aux températures de service (285°C-325°C) la ferrite des aciers austéno-ferritiques vieillit. On observe alors une baisse de la résilience et une augmentation de la dureté de l'acier, qui, à terme, peuvent nuire à l'intégrité du réacteur. Pour cette raison, EDF a mis en place un programme de surveillance visant à suivre et anticiper l'évolution des propriétés des aciers duplex. De nombreux travaux entrepris sur le vieillissement des aciers

duplex a permis de mettre en évidence que l'évolution de leurs propriétés mécaniques provient de transformations de phase qui ont lieu dans la ferrite [1–4]. En effet, aux températures de service, la ferrite se décompose spinodalement ce qui engendre la formation de zones riches en fer appelées  $\alpha$  et de zones riches en chrome appelées  $\alpha'$ . De plus, à cette décomposition vient s'ajouter la formation de précipités de phase G dans la ferrite. Cette phase est principalement enrichie en Ni, Si, Mn et Mo. Grâce aux études cinétiques de ces transformations de phase par sonde atomique tomographique, il a été montré qu'il existe une forte synergie entre la décomposition spinodale et la précipitation de phase G.

Durant de nombreuses années les aciers duplex riches en Mo ont été utilisés dans les circuits primaires des REP des centrales nucléaires. Cependant certaines études ont montré que ces aciers sont plus sensibles au vieillissement que les aciers pauvres en Mo. Comme ces aciers contiennent aussi plus de Ni, on ne peut pas attribuer cette différence de sensibilité uniquement au Mo sans une étude plus approfondie du vieillissement des aciers pauvres en Mo. Ce travail de thèse doit donc permettre d'identifier les causes de la différence de comportement sous vieillissement des aciers riches et des aciers pauvres en Mo.

Afin de répondre à cette problématique, on se propose dans la première partie du chapitre 3 d'étudier la cinétique de décomposition d'un acier austéno-ferritique pauvre en Mo par sonde atomique 3D et par diffusion de neutrons aux petits angles. La microscopie électronique en transmission n'a pas été utilisée car le manque de contraste entre le chrome et le fer ne permet pas d'étudier la décomposition spinodale aussi finement par cette technique. A notre connaissance, ce travail constitue la première étude complète d'une cinétique d'un acier pauvre en Mo. Les résultats obtenus sur cet acier duplex sont comparés à ceux issus de travaux antérieurs sur des aciers riches en Mo [5,6]. Cette comparaison permet de mettre en évidence certaines différences d'évolution cinétique des transformations de phase entre l'acier pauvre en Mo étudié et les aciers riches en Mo.

Dans la deuxième partie du chapitre 3, ces différences cinétiques sont mises en relation avec le durcissement plus important de la ferrite des aciers riches en Mo au cours du vieillissement. Dans un premier temps, une approche expérimentale par l'intermédiaire de recuits d'aciers préalablement vieillis est utilisée pour tenter d'isoler la contribution de la phase G sur durcissement de la ferrite.

Dans un deuxième temps, une approche théorique basée sur des modèles analytiques simples est utilisée pour relier les grandeurs caractéristiques de la décomposition spinodale telles que

la longueur d'onde et l'amplitude de décomposition, à la dureté de la ferrite des aciers duplex étudiés.

Compte tenu des concentrations en Ni et Mo dans les aciers duplex qui varient dans le même sens, l'étude comparative des aciers riches et pauvres en Mo n'est pas suffisante pour déconvoluer le rôle de chacun de ces deux éléments sur l'évolution de la microstructure et des propriétés mécaniques des aciers duplex. Pour répondre à cette problématique, la dernière partie du chapitre 3 est consacrée à l'étude par sonde atomique 3D d'alliages modèles ayant des compositions ciblées en Cr, Si, Ni et Mo proches de celles des aciers duplex.

Afin de comprendre les mécanismes à l'origine de la synergie entre la cinétique de décomposition spinodale et celle de la précipitation de la phase G, nous avons développé un modèle de simulation Monte Carlo cinétique qui permet de reproduire les transformations de phase observées dans la ferrite.

Dans la première partie du chapitre 4, nous décrivons ce modèle ainsi que les modèles de cohésion et de diffusion utilisés. La ferrite est modélisée par un alliage ternaire ABC où A représente le fer, B représente de chrome et où C est un élément fictif représentant l'ensemble des éléments G-gènes (Ni, Si et Mn). Les méthodes employées pour déterminer les paramètres thermodynamiques et les paramètres cinétiques de notre système ternaire sont également présentées. Dans la seconde partie de ce chapitre les résultats des simulations de vieillissement de l'alliage  $A_{68}B_{27}C_5$  dont la composition est proche de celle de la ferrite des aciers riches en Mo sont présentés.

La première partie du chapitre 1 est consacrée aux généralités sur les aciers duplex. Dans la deuxième partie, les transformations de phase qui ont lieu dans la ferrite lors du vieillissement sont détaillées. Cette partie est donc constituée d'une revue des différentes théories existantes sur la décomposition spinodale, ainsi que d'une étude bibliographique sur la précipitation de la phase G dans les aciers duplex. La dernière partie du chapitre 1 est axée sur les théories de durcissement par solution solide et par décomposition spinodale qui vont être utilisées dans le chapitre 3.

Les techniques expérimentales et les méthodes de simulations employées lors de ce travail de thèse sont décrites dans le chapitre 2.

## **Bibliographie**

- [1] S. Bonnet, J. Bourgoïn, J. Champredonde, D. Guttman, M. Guttman, Mater. Sci. Technol. 6 (1990) 221.
- [2] H.D. Solomon, L.M. Levinson, Acta Metall. 26 (1978) 429.
- [3] A. Trautwein, W. Gysel, Int. Cast Met. J. 6 (1981) 43.
- [4] H.M. Chung, T.R. Leax, Mater. Sci. Technol. 6 (1990) 249.
- [5] S. Novy, Mécanismes de Vieillissement À Très Longue Échéance Des Aciers Inoxydables Austénoferritiques, UFR Sciences et Techniques, 2009.
- [6] C. Pareige, S. Novy, S. Sallet, P. Pareige, J. Nucl. Mater. 411 (2011) 90.

# Chapitre 1 : Généralités sur les aciers austéno-ferritiques et les transformations de phases à l'origine de leur vieillissement

## 1. Introduction

### 1.1. Contexte de l'étude

Les aciers inoxydables austéno ferritiques, appelés aussi aciers duplex, sont utilisés pour fabriquer les coudes moulés, les volutes de pompes primaires, les robinets et les piquages du circuit primaire de refroidissement des centrales de type Réacteur à Eau Pressurisée (REP). Ce circuit, situé dans l'enceinte de confinement, a pour rôle de transporter le fluide caloporteur du cœur du réacteur jusqu'à l'échangeur (*Figure 1.1*). Dans le cas des réacteurs de type REP, ce fluide est de l'eau sous pression (155 bars), chauffée à des températures comprises entre 285°C et 325°C.

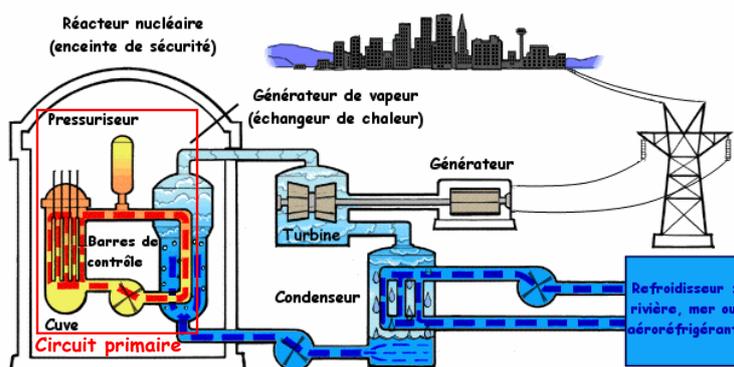


Figure 1.1 : Schéma de principe d'une centrale nucléaire de type REP [1].

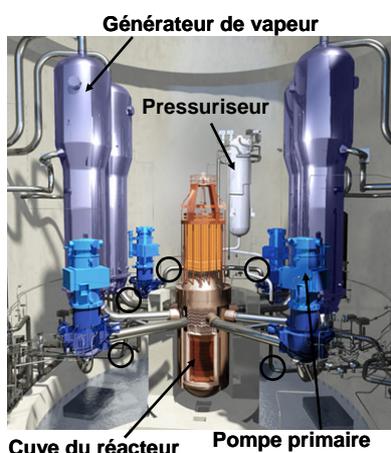


Figure 1.2 : Schéma du circuit primaire d'une centrale nucléaire de type REP. Cercles noirs : localisation des coudes moulés [2].

Les matériaux qui composent le circuit primaire (*Figure 1.2*) doivent donc répondre à certains critères afin de résister à des conditions hostiles pendant toute la durée de vie de la centrale, c'est-à-dire plusieurs dizaines d'années. Ils doivent avoir une bonne résistance à la rupture aux températures de services (285°C-325°C), une bonne résistance à la corrosion, et enfin ils doivent posséder d'excellentes caractéristiques de fonderie afin de permettre la fabrication de pièces moulées sans défauts internes, telles que des criques de solidification qui peuvent compromettre leur fiabilité.

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques ont été choisis car la présence à la fois de ferrite et d'austénite permet de répondre à l'ensemble de ces critères. En effet, l'austénite garantit une ductilité importante. A plus de 40%, elle confère une bonne résilience et une bonne ténacité ainsi qu'un allongement à la rupture intéressant. La ferrite, quant à elle, permet aux aciers duplex d'être moulés avec un minimum de défauts de fonderie. Elle permet également d'augmenter la limite d'élasticité et la résistance à la corrosion intergranulaire. Bien entendu, il est important de contrôler la teneur en ferrite dans l'acier afin d'obtenir les propriétés idéales. Comme nous allons le voir dans la suite, la teneur en ferrite peut être ajustée en contrôlant la température d'hypertrempe de l'acier d'une part et en jouant sur la composition de l'acier d'autre part.

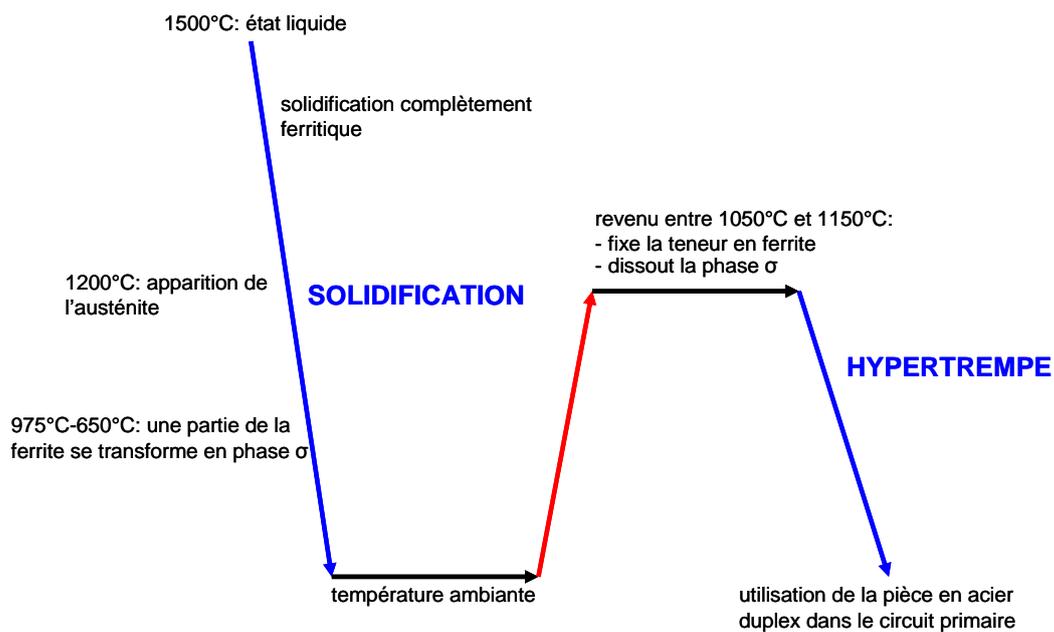
## 1.2. Fabrication des aciers duplex et rôle des éléments d'addition

### 1.2.1. Process de fabrication des aciers duplex

Un exemple de cycle thermique utilisé pour fabriquer les pièces en acier austéno-ferritique [3] est décrit sur la *Figure 1.3*. Celui-ci est composé de deux étapes principales : le moulage de la pièce et le traitement d'hypertrempe. L'alliage est porté à l'état liquide aux alentours de 1500°C, puis introduit dans un moule en sable ou métallique dans lequel il est centrifugé. Durant cette étape l'alliage se solidifie sous forme de ferrite  $\delta$ . En dessous de 1200°C, une partie de la ferrite se transforme en austénite et forme une structure duplex. Entre 975°C et 650°C, la ferrite restante se décompose selon la réaction suivante  $\delta \rightarrow \gamma^* + \sigma$  à partir des joints d'interphase  $\delta/\gamma$ . L'austénite  $\gamma^*$  est essentiellement un alliage Fe-Ni et est appauvrie en Cr et Mo comparée à l'austénite formée précédemment. La transformation de la ferrite  $\delta$  en phase  $\sigma$  sera d'autant plus favorisée que la ferrite est riche en éléments stabilisateurs de la phase  $\sigma$  tels que Cr, Si et Mo. De plus, si le refroidissement est suffisamment lent, la ferrite sera complètement décomposée (*Figure 1.4*) [3,4]. Des carbures de chrome peuvent se former

à partir de 900°C et jusqu'à 550°C en fonction de la vitesse de refroidissement. A la fin de cette étape, la pièce est composée d'austénite, de phase  $\sigma$ , et potentiellement de carbures et de ferrite résiduelle.

En l'état le matériau est inutilisable car la phase  $\sigma$  est très fragile. Un traitement dit « de qualité » doit être effectué afin d'obtenir la structure duplex souhaitée. Ce traitement consiste à porter la pièce à une température comprise entre 1050°C et 1150°C (domaine biphasé ferrite + austénite du diagramme de phase) pendant plusieurs heures, afin d'éliminer les phases fragilisantes (phase  $\sigma$  et carbures) et de fixer la teneur en ferrite qui dépend de la température de maintien. En effet plus la température de maintien est importante dans l'intervalle 1050°C-1150°C, plus la teneur en ferrite sera élevée. On procède ensuite à une trempe rapide à l'eau pour figer la structure duplex à température ambiante et éviter la formation de phase  $\sigma$ . Cette étape est aussi appelée hypertrempe. Une micrographie d'un acier duplex est donnée en *Figure 1.5*. Sur celle-ci on voit que la ferrite est sous forme d'ilots allongés, les anciens joints de grain de l'austénite présent avant le traitement de qualité sont aussi visibles.



*Figure 1.3 : Cycle thermique appliqué aux pièces en acier duplex.*

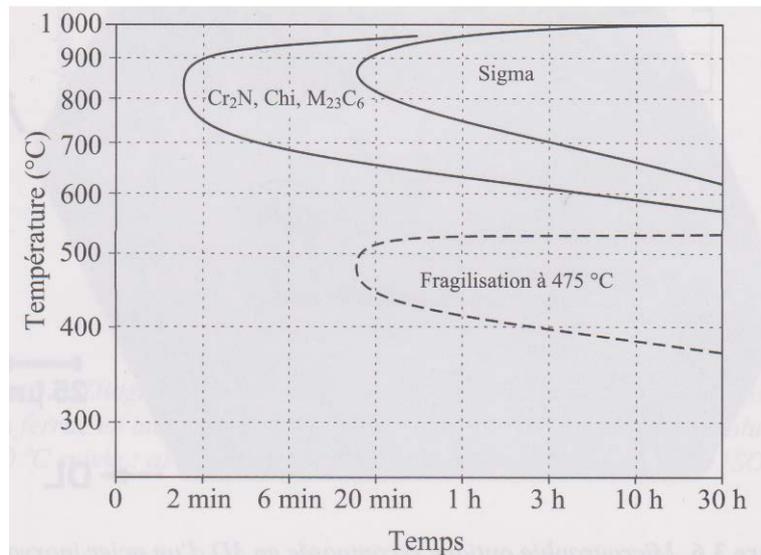


Figure 1.4 : Diagramme TTT schématisé des transformations de phase ayant lieu dans les aciers duplex entre 1000 °C et 300 °C.

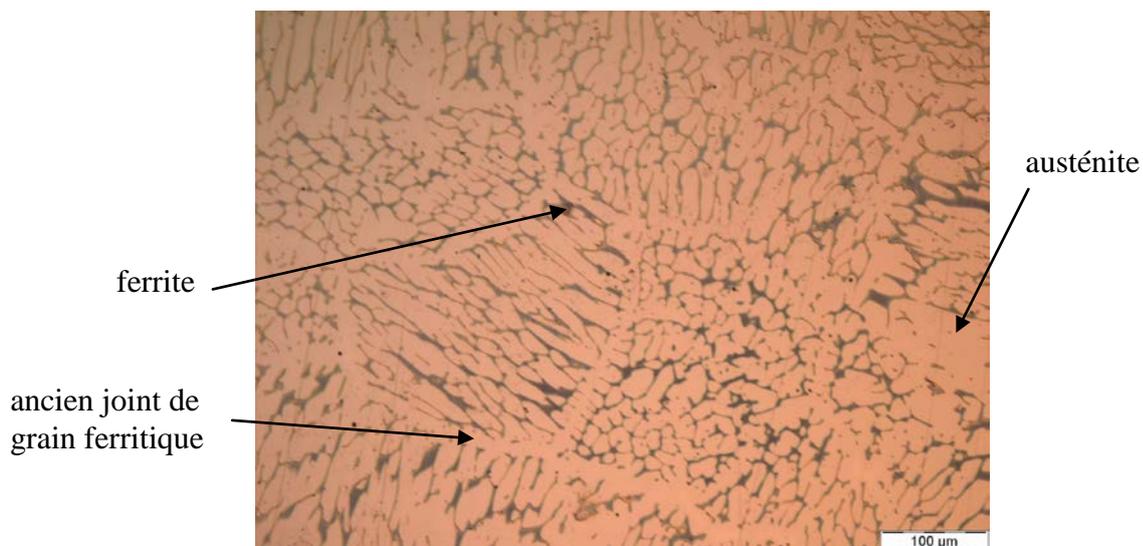


Figure 1.5 : Micrographie d'un acier duplex contenant 12% de ferrite.

### 1.2.2. Rôle des éléments d'addition

L'élément majoritaire dans les aciers austéno-ferritiques, après le fer, est le chrome. Une concentration en chrome supérieure à 12 %at. dans l'acier permet d'améliorer de façon significative la résistance à la corrosion. En effet, cet élément permet la formation d'une couche d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) en surface qui va protéger l'acier du milieu environnant. L'ajout de quelques pourcents de molybdène ou de cuivre peut augmenter l'efficacité de cette couche protectrice. Néanmoins, le chrome forme facilement des carbures de type  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  aux joints de grain. La concentration en carbone doit donc être assez basse pour ne pas favoriser la formation de ces carbures et ainsi appauvrir les grains en chrome.

Outre son effet de protection contre la corrosion, le chrome est aussi le principal élément qui va favoriser la formation de ferrite dans l'acier (élément alphagène). En effet, sur le diagramme de phase Fer-Chrome (Figure 1.6) on voit que la boucle austénitique est très peu étendue. Le domaine biphasé  $\gamma+\alpha$  n'excède pas 13%Cr à 1 000°C. Ainsi l'ajout d'éléments dit gammagènes est indispensable si l'on veut obtenir la structure duplex pour des concentrations en chrome supérieures à 13%. Le carbone et l'azote, éléments basiques des aciers, sont des éléments fortement gammagènes. La Figure 1.7 illustre l'influence de ces éléments sur la boucle austénitique en fonction du pourcentage en chrome présent dans l'acier.

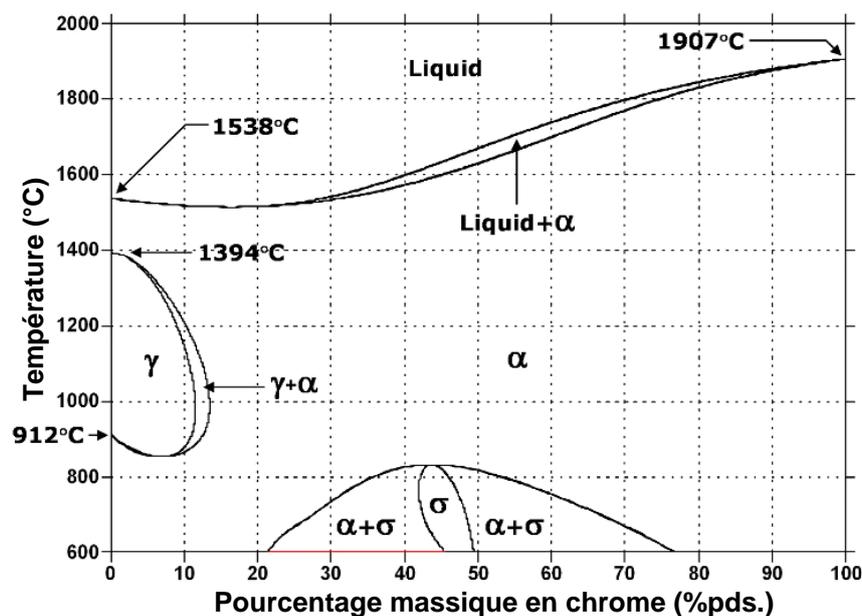


Figure 1.6 : Diagramme de phase Fer-Chrome [5].

Cependant, l'austénite formée sera instable et va spontanément se transformer en martensite, qui est une phase très fragile. Afin de stabiliser l'austénite à température ambiante, du nickel peut être ajouté à l'acier. En effet, l'ajout de 5 à 10% at. de nickel permet de baisser la température de formation de la martensite en dessous de la température ambiante. De plus cet élément étant gammagène, il permet la diminution de la teneur en carbone et en azote.

D'autres éléments tels que le silicium ou le manganèse peuvent être ajoutés pour améliorer certaines propriétés de l'acier (la soudabilité, la température de transition ductile-fragile...).

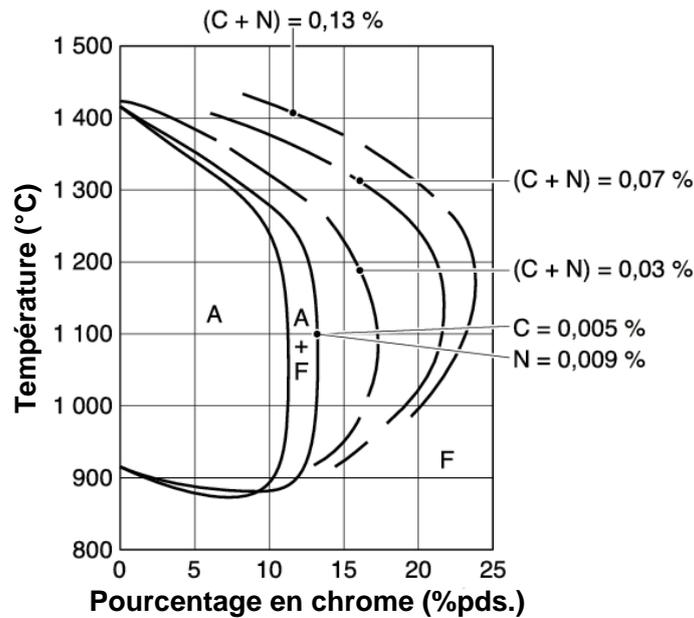


Figure 1.7 : Influence du carbone et de l'azote sur la boucle austénitique [6].

Bien entendu tous ces éléments d'additions sont soit alphagènes ou gammagènes et vont influencer directement sur la teneur en ferrite et donc sur les propriétés mécaniques de l'acier. Une formule a été proposée par Champredonde et al. [7] (EDF) pour calculer la teneur en ferrite, notée  $\delta$  en fonction de la composition de l'acier et de la température d'hypertrempe  $T$ .

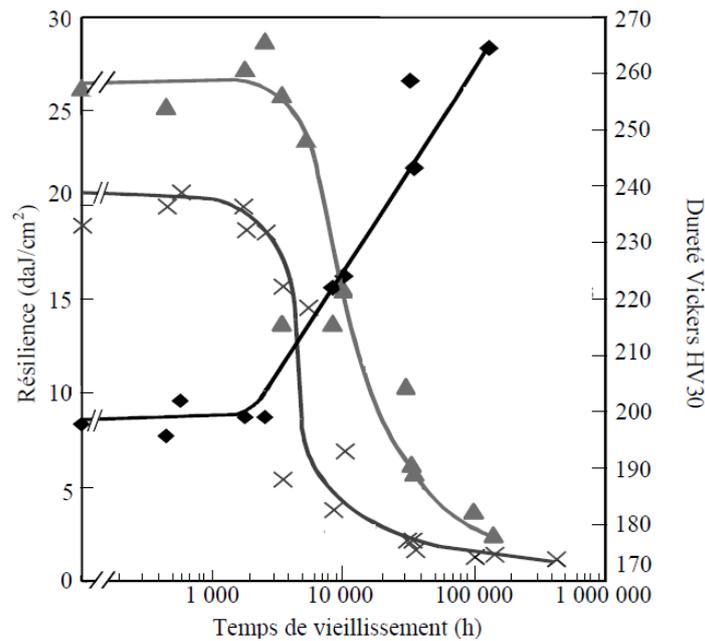
$$\delta(\%) = (21,8R^2 - 5,96R + 3,39) \frac{400}{1500 - T} \quad (1.1)$$

Où

$$R = \frac{\%Cr + \%Mo + 0,65\%Si - 17,6}{\%Ni + 20\%C + 8,3\%N + 0,08\%Mn - 5,18} \quad (1.2)$$

### 1.3. Vieillessement thermique des aciers duplex

Il est connu que les aciers duplex voient leurs propriétés mécaniques évoluer au cours du temps lorsqu'ils sont maintenus aux températures de service [8,9] entre 285°C et 325°C. Cette évolution des propriétés mécaniques est due au vieillissement de l'acier, ce qui impose des études pour la justification de la tenue en service. L'évolution des propriétés mécaniques d'un acier austéno-ferritique vieilli à 325°C est illustrée par la Figure 1.8. Sur ce graphique on voit que la baisse de résilience et la hausse de dureté ont lieu après environ 2 000h de vieillissement à 325°C.



▲ résilience KCV à 320°C ; × résilience KCU à 20°C ; ◆ dureté Vickers HV30.

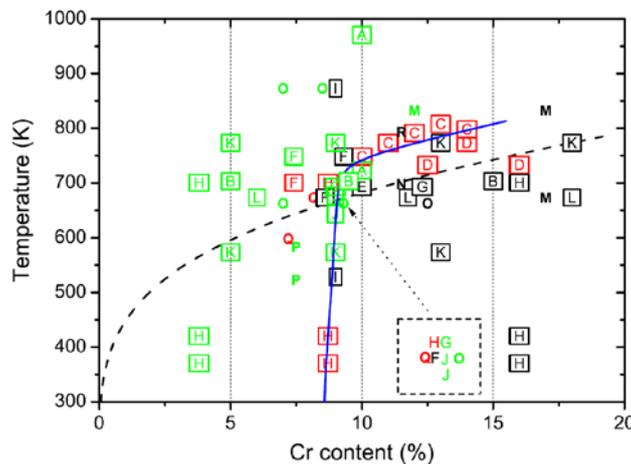
Figure 1.8 : Evolution des propriétés mécanique en fonction du temps de vieillissement [10].

Il a été montré par de nombreux travaux [7–9,11] que l'évolution des propriétés mécaniques des aciers duplex est due à la décomposition de la phase ferritique, l'austénite restant stable au cours du vieillissement.

Le mécanisme de vieillissement, appelé historiquement « fragilisation à 475°C », a été découvert en 1946 par Newell [12] dans un alliage Fe-27%Cr, alliage modèle de la ferrite des aciers duplex. En 1953, Fisher et al. [13] ont été les premiers à observer la précipitation de particules sphériques dans un alliage Fe-28,5%Cr vieilli jusqu'à 3 ans à 482°C par microscopie électronique en transmission (MET). Les particules observées avaient une structure cubique centrée et un paramètre de maille compris entre celui du fer et celui du chrome. Ils expliquèrent cette précipitation par l'existence d'une lacune de miscibilité à basse température (<500°C) dans le diagramme Fe-Cr. Ces résultats ont été confirmés par Williams [14] qui a localisé cette lacune de miscibilité sous le domaine d'existence de la phase  $\sigma$ .

Si la partie haute température ( $T > 500^\circ\text{C}$ ) du diagramme de phase Fe-Cr est bien établie, la partie à basse température est toujours en discussion. En effet les diagrammes de phase issus de CALPHAD [15–17] établis il y a plus de vingt ans sont remis en question par les résultats expérimentaux plus récents obtenus par des techniques d'analyses de haute résolution spatiale telles que le MET ou la sonde atomique 3D. Des techniques comme la diffusion de neutrons aux petits angles ou la spectrométrie Mössbauer sont aussi utilisées.

La *Figure 1.9* montre la limite de la lacune de miscibilité pour les basses concentrations en chrome obtenue par Bonny et al. [18] après la compilation de résultats expérimentaux. La plupart de ces résultats expérimentaux proviennent d'études sous irradiation. Pour pouvoir utiliser ces résultats afin de caractériser l'état d'équilibre du système Fe-Cr, Bonny et al. supposent que l'irradiation ne fait qu'accélérer la formation de précipités de  $\alpha'$  sans modifier les limites de solubilité dans l'état stationnaire. Une étude entreprise par Pareige [19] dans le cadre du projet GETMAT [20] en sonde atomique 3D sur le vieillissement thermique à 400°C d'alliages Fe-9%Cr et Fe-12%Cr a montré que, même après 2 ans de vieillissement, aucune précipitation n'est observée dans les deux alliages. Il n'est donc pas possible de comparer ces expériences avec celles issues de l'irradiation et donc on ne peut pas statuer clairement sur les effets de l'irradiation sur la modification ou non de la limite de solubilité du Cr dans les phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  à partir de ces résultats.



*Figure 1.9 : Limites de la lacune de miscibilité du système Fe-Cr pour les basses concentrations en chrome obtenues par thermo-calc (ligne pointillée) et expérimentalement (ligne continue) [18].*

Cependant, dans une revue des différents travaux sur le diagramme de phase Fe-Cr [21] parue en 2010, Xiong et al. critiquent ouvertement le choix de Bonny et al. [18] d'utiliser les résultats issus d'expériences sous irradiation pour construire la limite de la lacune de miscibilité du système Fe-Cr. En effet Xiong et al. mettent en avant certains arguments qui tendent à montrer que les phénomènes ayant lieu pendant l'irradiation rendent la précipitation de la phase  $\alpha'$  non représentative de celle observée dans des vieillissements thermiques. Ces auteurs proposent une nouvelle approche CALPHAD pour établir un nouveau diagramme de phase Fe-Cr [22]. Ce diagramme de phase est présenté en *Figure 1.10*. Sur ce diagramme nous avons également reporté la limite établie par Bonny et al. [18] et les résultats expérimentaux obtenus par Kuksenko et al. [23] et Bachhav et al. [24] sur des alliages Fe-12%Cr irradiés à

300°C. Il y a un désaccord assez important entre les deux approches avec une différence de limite de solubilité du chrome dans  $\alpha$  de 3.8% à 700 K. Et il est important de noter que les travaux de Kuksenko et al. [23] et Bachhav et al. [24] montrent que la précipitation de la phase  $\alpha'$  est accélérée et non induite. Ceci signifie que la phase  $\alpha'$  ne peut apparaître dans un alliage sous-saturé sous irradiation. D'après le diagramme de phase de Xiong et al., l'alliage Fe-9%Cr apparaît sous-saturé or il a été clairement établi par Kuksenko et al. [23] et Bachhav et al. [24] qu'il y a précipitation de la phase  $\alpha'$  à cette température.

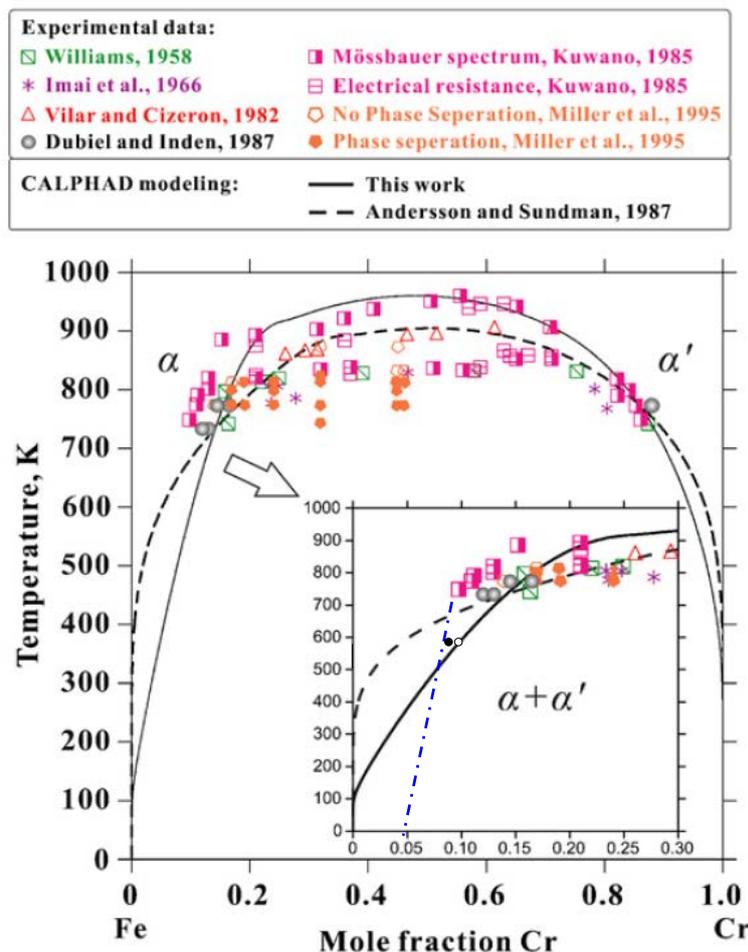


Figure 1.10 : Diagramme de phase Fe-Cr proposé par Xiong et al. [22]. La ligne bleue en alternance de points et de tirets correspond à la limite proposée par Bonny et al. [18].

● Kuksenko et al. [23] ; ○ Bachhav et al. [24].

Mirebeau et al. [25] ont étudié expérimentalement l'ordre à courte distance dans le système Fe-Cr pour les concentrations en chrome inférieure à 15%. Ils ont montré que dans le domaine ferromagnétique, le système Fe-Cr présente une inversion du signe du paramètre d'ordre pour  $C_{Cr}=10\%$ . Cela signifie que ce système a une tendance à l'ordre pour les faibles concentrations en chrome. Des calculs ab-initio [26–28] ont permis de montrer que

l'inversion du signe du paramètre d'ordre est due à une inversion du signe de l'enthalpie de mélange du système Fe-Cr. L'explication avancée pour expliquer ce comportement particulier de l'enthalpie de mélange du système Fe-Cr est lié aux propriétés magnétiques du fer et du chrome. En effet le fer cubique centré, en dessous de sa température de Curie, est ferromagnétique alors que le chrome cubique centré est anti-ferromagnétique. Par conséquent, si un atome de chrome est isolé dans une matrice de fer son moment magnétique sera antiparallèle vis-à-vis de son environnement [29]. Ceci est une configuration qui est favorable. Si un deuxième atome de chrome se retrouve dans l'environnement du premier, une frustration magnétique va apparaître. Ce phénomène apparaît car aucun des deux atomes de chrome ne peut avoir son moment magnétique orienté de façon antiparallèle à la fois vis-à-vis des atomes de fer et des atomes de chrome environnants. Cette configuration défavorable a pour conséquence d'augmenter l'enthalpie de mélange du système. Lorsque le système est assez dilué ( $C_{Cr} < 10\%$ ), les atomes de chrome peuvent être assez éloignés pour éviter le phénomène de frustration magnétique. Ceci a pour conséquence une mise en ordre de l'alliage. Quand la concentration en chrome devient trop importante, les interactions Cr-Cr ne peuvent plus être évitées. L'enthalpie de mélange est positive. On a donc la formation d'amas de chrome et apparition de la phase  $\alpha'$ .

## 2. Transformations de phases dans la ferrite des aciers duplex

La ferrite des aciers duplex contient environ 25 %at. de chrome et comme nous l'avons vu précédemment ces aciers sont utilisés à des températures comprises entre 285°C et 325°C. Dans ces conditions et si l'on considère en première approximation que les autres éléments d'alliages ne modifient pas les limites de solubilité, le système se situe dans la lacune de miscibilité du système Fe-Cr (*Figure 1.10*). Selon la concentration en chrome, le système démixe soit par décomposition spinodale, soit par précipitation croissance. Il a été montré que dans les conditions de vieillissement évoquées précédemment, le système démixe par décomposition spinodale [9,11,30–32].

Outre cette décomposition il a été observé pour certaines nuances d'acier duplex la précipitation d'une autre phase dans la ferrite [33]. Cette phase est appelée la phase « G ».

La théorie sur la décomposition spinodale et sa cinétique ainsi que le mécanisme de formation de la phase G et la cinétique de cette phase seront développés dans ce chapitre.

## 2.1. Théorie de la décomposition spinodale

### 2.1.1. Concept général

Considérons un système AB présentant une variation d'énergie libre en fonction de la concentration en B illustrée par la *Figure 1.11*. Lorsque la concentration en B est comprise entre  $C_B^\alpha$  et  $C_B^\beta$  le système tend à minimiser son enthalpie libre de mélange en se décomposant en deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Les concentrations  $C_B^\alpha$  et  $C_B^\beta$ , correspondant aux intersections de la courbe d'enthalpie libre du système avec la tangente commune, sont les concentrations en B d'équilibre des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Ces concentrations sont aussi appelées limites de solubilité de B respectivement dans  $\alpha$  et dans  $\beta$ . Sur le diagramme de phase du système AB, ces limites de solubilités à différentes températures définissent la ligne binodale i.e. la lacune de miscibilité.

Lorsque la concentration en B est entre  $C_B^\alpha$  et  $C_B^\beta$ , la forme de la courbe d'enthalpie libre induit deux états possible : le système est soit métastable soit instable. En effet, la zone concave ( $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} > 0$ ) correspond à un domaine de métastabilité tandis que la zone convexe

( $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} < 0$ ) correspond à un domaine d'instabilité. La limite entre ces deux domaines

correspond aux points d'inflexion sur la courbe d'enthalpie libre du système où  $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} = 0$ . Sur le diagramme de phase, le lieu de ces points d'inflexion définit la limite de la spinodale chimique.

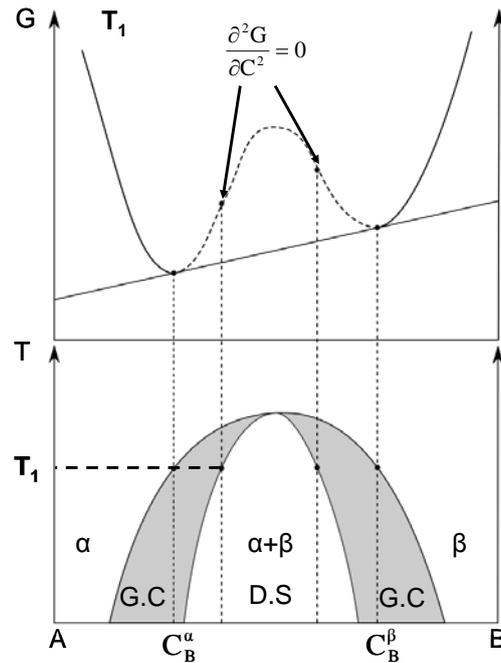


Figure 1.11 : Courbe d'enthalpie libre et diagramme de phase associé pour un système AB présentant une lacune de miscibilité. (décomposition spinodale (D.S.) et germination-croissance (G.C.)).

Suivant que le système se trouve dans le domaine instable ou métastable, il va adopter un mode de démixtion différent :

Si la solution solide est thermodynamiquement instable, toute fluctuation de composition diminue l'enthalpie libre du système. La décomposition du système peut donc s'amorcer sans barrière d'énergie à franchir. Les interfaces entre les domaines riches et pauvres en solutés sont diffuses. De plus la concentration des zones  $\alpha$  et  $\beta$  est inférieure aux concentrations d'équilibre  $C_B^\alpha$  et  $C_B^\beta$ . Ce mode de démixtion est appelé décomposition spinodale.

Si la solution solide est thermodynamiquement métastable, les petites fluctuations de composition vont augmenter l'enthalpie libre du système. La décomposition nécessite l'apparition de germes ayant une composition proche de celle d'équilibre de la phase  $\beta$ . Cependant la création de tels germes entraîne la création d'une interface abrupte matrice/germe qui va augmenter l'enthalpie libre du système. Le germe ne pourra se développer que si l'enthalpie libre chimique négative liée à sa formation contrebalance l'enthalpie libre interfaciale positive liée à sa formation, autrement dit les germes ne peuvent se développer que s'ils atteignent une taille critique. Les germes ayant atteint la taille critique peuvent ensuite croître. Ce mode de démixtion est appelé germination-croissance.

La Figure 1.12 présente l'évolution schématique de chacun de ces modes de décomposition. On voit que ces deux modes convergent vers un même régime qui correspond à la coalescence

des particules de phase  $\beta$ . En théorie, la coalescence commence lorsque les phases  $\alpha$  et  $\beta$  ont atteint leur concentration d'équilibre i.e que la fraction volumique d'équilibre de phase  $\beta$  est atteinte. Dans ce cas, le terme d'enthalpie libre chimique est minimisé et seul le terme d'énergie lié aux interfaces précipités/matrice peut être minimisé. La voie de minimisation adoptée par le système est la dissolution des petits précipités au profit des plus gros précipités. La théorie classique de la coalescence a été énoncée par Lifshitz, Slyozov et Wagner [34,35], elle est connue sous le nom de la théorie LSW.

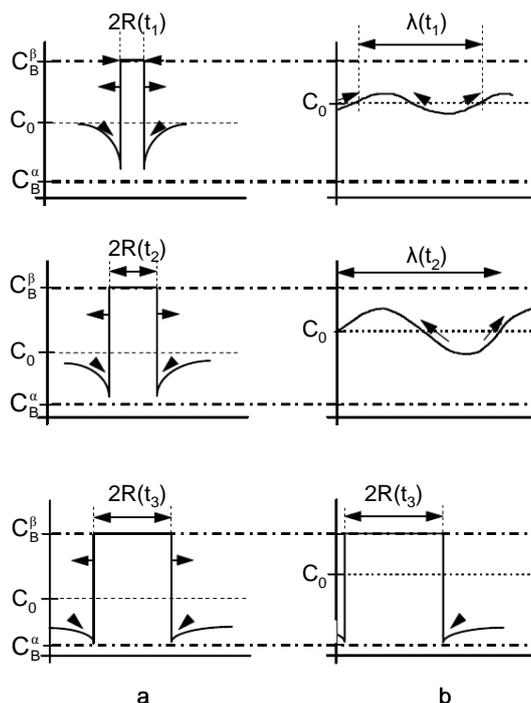


Figure 1.12 : Evolution des profils de concentration en B pendant le mode de germination-croissance (a) et le mode de décomposition spinodale (b).

Dans la suite nous allons décrire les théories associées à la décomposition spinodale puisque c'est le mode de décomposition que l'on retrouve lors du vieillissement des aciers duplex.

### 2.1.2. Théorie non linéaire de Cahn-Hilliard

La théorie classique de la décomposition spinodale a été établie par Cahn et Hilliard [36–39] dans les années 50. Cette théorie est basée sur la deuxième loi de Fick, aussi appelée équation de continuité :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\text{div}\mathbf{J} \quad (1.3)$$

avec  $C(x,t)$  la composition volumique en B et  $\mathbf{J}$  le flux des atomes B

Le flux  $\mathbf{J}$  peut s'exprimer en fonction de la différence des potentiels chimiques  $\mu = \mu_A - \mu_B$  des espèces A et B [40] :

$$\mathbf{J} = -M\nabla\mu \quad (1.4)$$

avec M le coefficient de mobilité.

Pour un système homogène,  $\mu$  dépend simplement de la variation d'enthalpie libre avec la concentration en soluté :

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial C} \quad (1.5)$$

En combinant les équations (1.4) et (1.5) on obtient :

$$\mathbf{J} = -M \frac{\partial^2 F}{\partial C^2} \nabla C(x, t) = -D \nabla C(x, t) \quad (1.6)$$

avec D le coefficient d'interdiffusion. Comme M est toujours positif et  $\frac{\partial^2 F}{\partial C^2} < 0$  dans le domaine spinodal, cela implique que le coefficient d'interdiffusion D est négatif. Ceci signifie que les atomes remontent le gradient de concentration.

L'expression de la différence de potentiel chimique (1.5) n'est valable que pour un système homogène. Or, pour amorcer un mécanisme de décomposition spinodale, il faut que le système comporte des fluctuations de concentration. Ces fluctuations entraînent une variation de la concentration locale et donc une modification du potentiel chimique :

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial C} - 2K\nabla^2 C(x, t) \quad (1.7)$$

avec  $2K = r^2 k_B T$ , r étant la distance d'interaction entre les atomes A et B.

En regroupant les équations (1.3), (1.4) et (1.7), on obtient l'équation régissant la décomposition spinodale :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \left[ \frac{\partial F}{\partial C} - 2K \nabla^2 C(x, t) \right] \quad (1.8)$$

Cette équation est l'équation non linéaire de Cahn-Hilliard car C(x,t) et F sont non linéaires par rapport aux fluctuations de concentration. Elle ne peut être résolue analytiquement et nécessite un traitement numérique.

## 2.1.3. Linéarisation de la théorie de Cahn-Hilliard

Si on s'intéresse aux tous premiers stades de la décomposition spinodale, les fluctuations de concentration sont symétriques autour de la concentration moyenne  $C_0$  :  $C(x,t) : C(x,t) = C_0 + \delta C(x,t)$ . Il est alors possible de linéariser l'équation (1.7) i.e de calculer le développement limité autour de  $C_0$ . On obtient alors l'équation linéaire de Cahn-Hilliard :

$$\frac{\partial \delta C(x,t)}{\partial t} = M \nabla^2 \left[ \frac{\partial^2 F(C)}{\partial C^2} - 2K \nabla^2 \right] \delta C(x,t) \quad (1.9)$$

Cela revient à étudier la stabilité de la solution solide à la composition  $C_0$  par rapport aux fluctuations de concentration  $\delta C(x,t)$ .

Cette équation admet alors pour solution :

$$\delta C(x,t) = C - C_0 = e^{-R(\mathbf{k})t} \cos(\mathbf{k}\mathbf{x}) \quad (1.10)$$

avec  $\mathbf{k}$  le vecteur d'onde des fluctuations

L'expression de  $R(\mathbf{k})$  est obtenue en injectant la solution (1.10) dans l'équation (1.9) :

$$R(\mathbf{k}) = M \mathbf{k}^2 \left( \frac{\partial^2 F}{\partial C^2} + 2K \mathbf{k}^2 \right) \quad (1.11)$$

$\tau(\mathbf{k})=1/R(\mathbf{k})$  est le temps de relaxation associé au vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Il y a donc un temps de relaxation associé à chaque longueur d'onde.

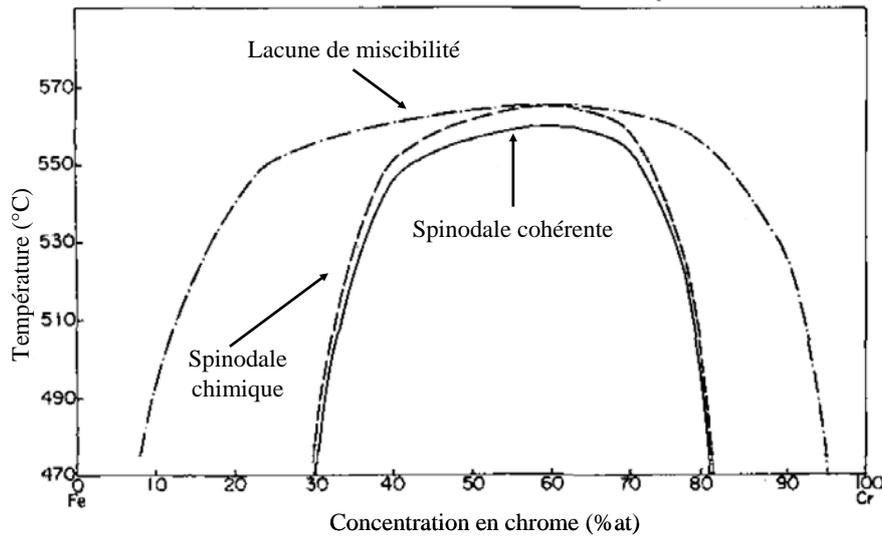
L'expression (1.11) n'est valable que lorsque les contraintes élastiques sont négligeables. Si les variations locales de concentrations sont assez importantes elles peuvent entraîner l'apparition de contraintes élastiques dues à la différence de paramètre de maille entre les deux phases cohérentes. En introduisant un terme élastique dans l'équation (1.11), on obtient :

$$R(\mathbf{k}) = M \mathbf{k}^2 \left( \frac{\partial^2 F}{\partial C^2} + 2K \mathbf{k}^2 + 2\eta^2 Y \right) \quad (1.12)$$

avec  $\eta = \frac{da}{dC}$  la variation du paramètre cristallin avec la concentration et  $Y = \frac{E}{1-\nu}$  ( $E$  le module d'Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson).

L'équation (1.10) implique que les fluctuations de concentration ne peuvent se développer que si leurs vecteurs d'onde sont tel que  $R(\mathbf{k}) < 0$ . Le terme  $\frac{\partial^2 F}{\partial C^2}$  étant négatif, ceci ne peut

être le cas que si le terme lié au gradient de concentration qui est équivalent à un terme d'énergie interfaciale et celui lié aux contraintes élastiques sont faibles. Les contraintes élastiques s'opposant à la démixtion, sur le diagramme de phase, cela se traduit par une réduction du domaine où la décomposition spinodale a lieu. La nouvelle limite spinodale est appelée spinodale cohérente. La ligne spinodale sans effets élastiques s'appelle spinodale chimique. Un exemple est donné pour le système Fe-Cr en *Figure 1.13*.



*Figure 1.13 : Lacune de miscibilité du système Fe-Cr [41].*

La condition  $R(\mathbf{k}) < 0$  implique aussi que les fluctuations doivent avoir un vecteur d'onde  $k$  inférieur à une certaine valeur critique  $k_c$  pour se développer. Ce vecteur d'onde critique est défini par :

$$k_c = \frac{2\pi}{\lambda_c} = \sqrt{\frac{-\frac{\partial^2 F}{\partial C^2} - 2\eta^2 Y}{2K}} \quad (1.13)$$

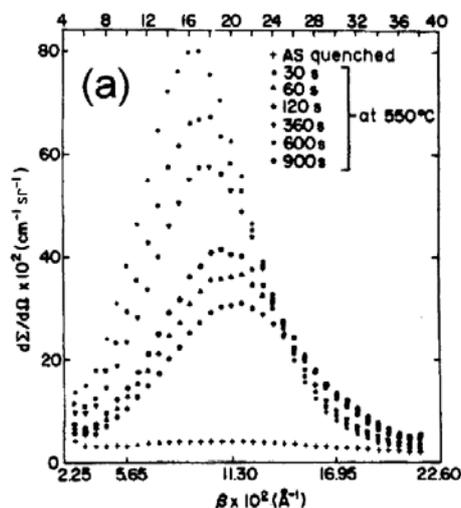
$\lambda_c$  est la longueur d'onde critique.

Toutes les fluctuations ayant une longueur d'onde inférieure à  $\lambda_c$  vont disparaître. Il existe aussi une limite supérieure à la longueur d'onde. En effet si la longueur d'onde est très grande ( $k \rightarrow 0$ ), la constante de temps associée à ces fluctuations va tendre vers l'infini. Celles-ci vont donc prendre un temps infini pour se développer. Il existe donc un domaine de longueurs d'onde qui vont pouvoir croître, centré sur une valeur  $\lambda_m = \sqrt{2}\lambda_c$  qui peut être déterminée en différenciant  $R(\mathbf{k})$ .

## 2.1.4. Validité de la théorie linéaire de Cahn-Hilliard

Expérimentalement, il est possible de vérifier la validité de la théorie linéaire par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). En effet la théorie de Cahn-Hilliard prévoit que la position du maximum des spectres DNPA est indépendante du temps et prévoit une augmentation exponentielle de l'intensité maximale des spectres. Or, à ce jour, cette théorie n'a jamais été observée expérimentalement dans les métaux. La *Figure 1.14* présente les spectres DNPA obtenus sur un alliage Au-60%Pt [42]. Ces spectres sont représentatifs du comportement observé dans les alliages métalliques qui se décomposent spinodalement. Ce qui est important de noter est le décalage du maximum des spectres vers les petites valeurs de  $k$  et que l'intensité maximale des spectres n'évolue pas exponentiellement. Ces observations sont en contradiction avec ce que prédit la théorie de Cahn-Hilliard.

Une autre méthode pour vérifier l'hypothèse de linéarité est de tracer  $R(k)/k^2$  en fonction de  $k^2$  ( $R(k)/k^2$  est homogène à un coefficient de diffusion effectif). En effet, si l'on considère l'équation (1.12), cette évolution doit être linéaire (*Figure 1.15-a*). Dans ce cas l'ordonnée à l'origine correspond à  $D_0$  et le point d'intersection de la droite avec l'axe des abscisses donne la valeur de  $k_c$ . Or, comme le montre la *Figure 1.15-b* qui a été obtenue expérimentalement, on n'observe pas l'évolution linéaire de  $R(k)/k^2$ . Une fois encore, la théorie linéaire ne reproduit pas l'évolution expérimentale schématisée par la *Figure 1.15-b* dans le cas d'alliages métalliques.



*Figure 1.14* : Spectres DNPA d'un alliage Au-60%Pt vieilli à 550°C [42].

Il apparaît donc que certains phénomènes physiques doivent être pris en compte dans la théorie pour rendre compte des courbes obtenues expérimentalement :

- Il existe des effets non linéaires liés à la non linéarité des fluctuations de concentration dues à l'agitation thermique (partie 2.1.5).
- Les fluctuations de concentration ne sont pas toujours symétriques autour de  $C_0$ . Comme nous allons le voir par la suite celles-ci peuvent être liées à des effets de trempe (partie 2.1.8).

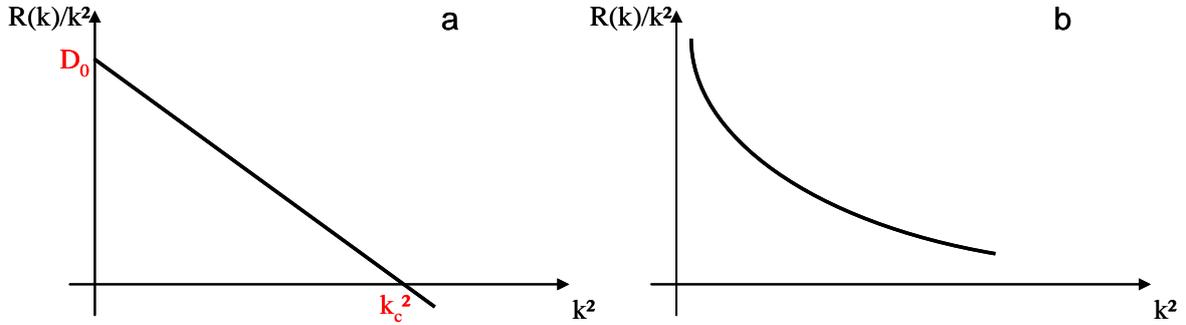


Figure 1.15 : Evolution de  $R(k)/k^2$  en fonction de  $k^2$  a)prédite par la théorie de Cahn-Hilliard linéaire. b) observée expérimentalement [43].

### 2.1.5. Fluctuations de concentration thermiques

La théorie développée par Cahn et Hillard ne prend pas en compte les fluctuations de concentration statistiques (aléatoires) thermiques. Seules les fluctuations  $\delta C(x,t)$  considérées au départ sont prises en compte. Cook propose en 1970 [44] l'introduction d'un terme  $\mathbf{j}$  dans l'expression du flux d'interdiffusion qui tient compte du mouvement brownien des atomes. L'expression du flux devient :

$$\mathbf{J} = -M\nabla\mu + \mathbf{j} \quad (1.14)$$

L'équation (1.9) régissant l'évolution de la décomposition spinodale s'en trouve modifiée et devient :

$$\frac{\partial\delta C(x,t)}{\partial t} = M\nabla^2 \left[ \frac{\partial^2 F(C)}{\partial C^2} - 2K\nabla^2 \right] \delta C(x,t) + \eta_T \quad (1.15)$$

$\eta_T$  représente les fluctuations statistiques thermiques gaussiennes non corrélées ni en temps ni spatialement.

L'équation (1.15) peut être réécrite en remplaçant la concentration  $\delta C(x,t)$  par le facteur de structure  $S(\mathbf{k})$  définit par :

$$S(\mathbf{k}) \equiv \langle \delta C_{-\mathbf{k}}(t) \delta C_{\mathbf{k}}(t) \rangle_T \quad (1.16)$$

Et devient :

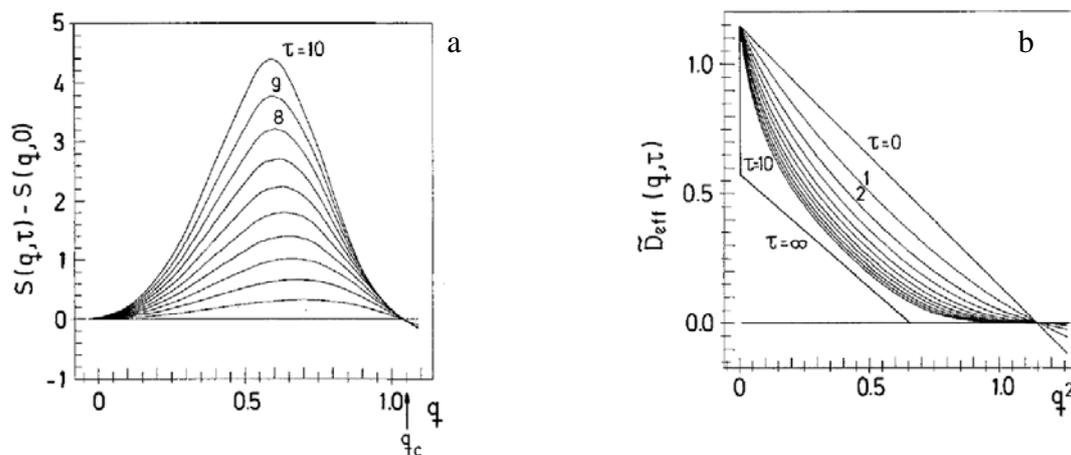
$$\frac{dS(\mathbf{k}, t)}{dt} = -M\mathbf{k}^2 \left\{ \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial C^2} + 2K\mathbf{k}^2 \right] S(\mathbf{k}, t) - k_B T \right\} \quad (1.17)$$

L'introduction du terme lié aux fluctuations thermiques modifie aussi l'expression de  $R(\mathbf{k})/k^2$ . Celle-ci devient :

$$\frac{R(\mathbf{k})}{k^2} = D_{\text{eff}} \equiv -D_0 \left( 1 - \frac{\mathbf{k}^2}{k_c^2} \right) + \frac{k_B T M}{S(\mathbf{k}, t)} \quad (1.18)$$

avec  $D_0 = M \frac{\partial^2 F}{\partial C^2}$ .

L'évolution du facteur de structure en fonction de  $q=k/k_c$  pour différents temps prédite par la théorie CHC est donnée en *Figure 1.16-a*. On voit que la théorie CHC permet de reproduire le décalage du maximum du pic, cependant celui-ci n'est pas aussi prononcé que celui observé expérimentalement (*Figure 1.14*). L'évolution non linéaire de  $R(\mathbf{k})/k^2$  avec  $k^2$  est aussi reproduite par la théorie CHC, comme le montre la figure *Figure 1.16-b*.



*Figure 1.16 : a) Evolution du facteur de structure prédite par la théorie Cahn-Hilliard-Cook (CHC). b) Evolution de  $D_{\text{eff}} = R(\mathbf{k})/k^2$  prédite par la théorie (CHC). D'après Carmesin et al. [45].*

### 2.1.6. Théorie LBM

Langer, Bar-on et Miller ont proposé en 1975 [46] une autre approche théorique de la décomposition spinodale pour traiter les cas où la théorie classique (CHC) n'est plus valable.

La théorie LBM prend en compte les fluctuations thermiques ainsi que les termes non linéaires. Cette théorie se propose de décrire les systèmes dans des stades plus avancés que la théorie CHC sans aller toutefois jusqu'à la coalescence.

La théorie LBM décrit un système binaire par  $c(\mathbf{r})$ , la concentration moyenne d'un des éléments du système dans une région autour de la position  $\mathbf{r}$ . L'évolution des fluctuations de concentrations est ensuite décrite à l'aide de la distribution de fréquence d'observation des concentrations  $\rho(C)$ . Comme pour la théorie CHC, le point de départ est l'écriture de l'équation de continuité mais sur  $\rho(C)$  :

$$\frac{\partial \rho(C, t)}{\partial t} = - \int_{\mathbf{r}} \frac{\delta \mathbf{J}(\mathbf{r})}{\delta C(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (1.19)$$

avec  $\mathbf{J}(\mathbf{r})$  qui est donné par:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = M \nabla^2 \left( \frac{\delta F}{\delta C(\mathbf{r})} \rho(C, t) + k_B T \frac{\delta \rho(C, t)}{\delta C(\mathbf{r})} \right) \quad (1.20)$$

Le deuxième terme dans le membre de droite correspond au terme introduit par Cook [44] pour rendre compte de l'agitation thermique. Le système d'équations composé des équations (1.19) et (1.20) ne peut être résolu que numériquement. Néanmoins Langer, Bar-on et Miller ont émis l'hypothèse que  $\rho(C)$  peut être décrit par la somme de deux gaussiennes centrées sur  $C_1(t)$  et  $C_2(t)$  :

$$\rho(C, t) = \frac{a_1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(C_0 - C_2(t))^2}{2\sigma^2}\right) + \frac{a_2}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(C_0 - C_1(t))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.21)$$

Où  $a_1$  et  $a_2$  sont déterminés à l'aide des conditions de normalisation  $\int_0^1 \rho(C) dC = 1$  et

$$\int_0^1 \rho(C) C dC = C_0 .$$

Cette théorie nécessite une résolution numérique des équations mais permet d'ajuster de façon assez correcte les courbes expérimentales de DNPA. Cependant, il est important de noter que selon le maillage utilisé pour calculer l'énergie libre, la position de la courbe spinodale varie beaucoup. La *Figure 1.17* montre la courbe d'énergie libre du système en fonction du maillage  $L$  utilisé.

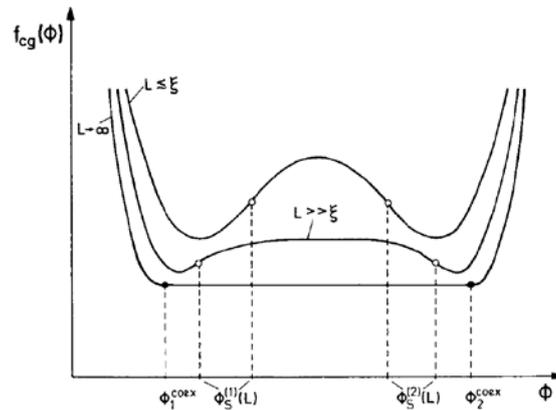


Figure 1.17 : Influence du maillage sur la position de la ligne spinodale [47].

La cinétique de la décomposition spinodale peut être caractérisée par l'évolution de la valeur de  $q_m$  en fonction du temps. Langer, Bar-on et Miller ont déterminé à partir de la Figure 1.18 que cette évolution est correctement représentée par l'expression suivante :  $q_m = 1.09\tau^{-a'}$ ,  $a' = 0,212$ . La Figure 1.18 montre aussi la forme de la distribution  $\rho(C)$  pour le début de la décomposition  $\tau=2$  et un stade plus avancé  $\tau=80$ . Cette figure illustre parfaitement l'expression (1.21) qui consiste à décrire  $\rho(C)$  par la somme de deux gaussiennes.

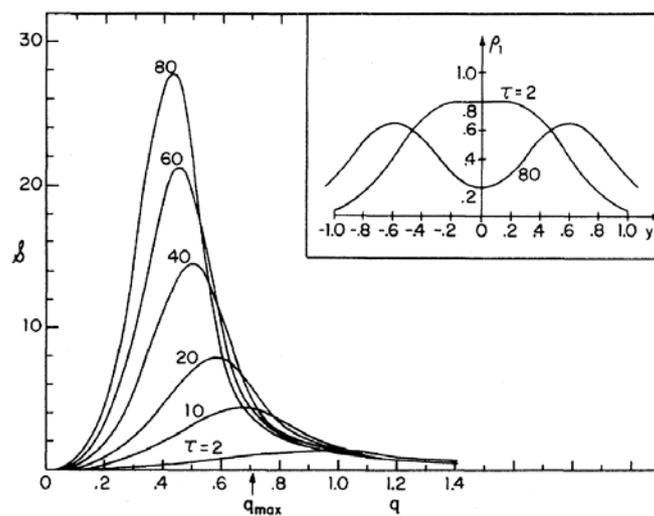


Figure 1.18 : Evolution temporelle du facteur de structure prédite par la théorie LBM [46].  
L'encart représente la distribution  $\rho(C)$  pour deux temps.

Ces exposants ont depuis été confirmés par de nombreux travaux portant sur l'étude expérimentale de système se décomposant de manière spinodale [48–51]. En effet ces travaux reportent des valeurs d'exposant comprises entre 0,15 et 0,20.

Ces exposants sont obtenus en début de cinétique mais nous savons que lorsque les phases auront atteint leur composition d'équilibre le processus de coalescence prendra place avec un exposant de 0,33. Comment s'effectue la transition entre la décomposition spinodale et le régime de coalescence? Pour répondre à cette question, nous allons présenter le modèle proposé par Huse [52].

2.1.7. Evolution de l'exposant effectif aux temps longs dans le cas d'une structure interconnectée : modèle de Huse

Lorsque la fraction volumique de phase  $\alpha'$  atteint sa valeur d'équilibre, le système entre en régime de coalescence. Comme nous l'avons déjà vu l'exposant effectif devient alors égal à 0,33. Cet exposant est celui prédit par la théorie LSW [34,35] qui est la théorie classique de la coalescence. Pendant la décomposition spinodale, la valeur de cet exposant est d'environ 0,17, il se pose donc la question de la transition entre la décomposition spinodale et la coalescence.

Dans le cas du système Fe-Cr des simulations en Monte Carlo cinétique [53] ont montré que l'exposant effectif définie par  $n_{\text{eff}} = \frac{d \ln(L)}{d \ln(t)}$  évolue de façon progressive vers  $1/3$  (Figure 1.19).

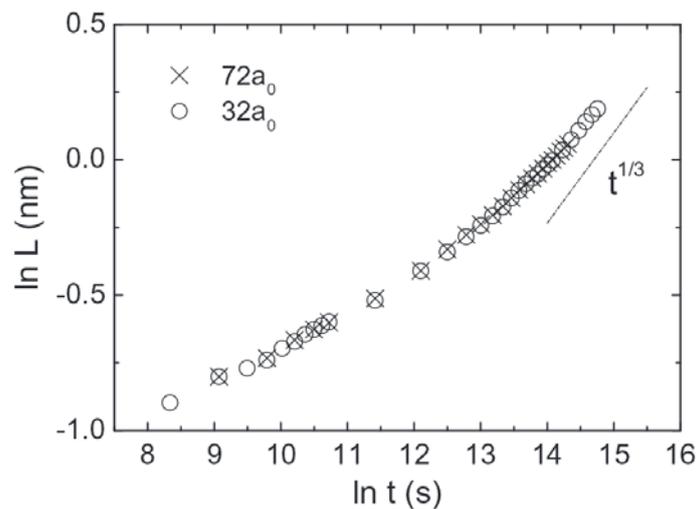


Figure 1.19 : Evolution de  $\ln(L)$  en fonction de  $\ln(t)$  dans l'alliage Fe-25%Cr vieilli à 500°C pour des boîtes de taille  $32a_0$  et  $72a_0$  [53].

L'idée principale du modèle de Huse [52] est d'étendre la théorie LSW pour des systèmes où la structure est interconnectée. Ce modèle propose de suivre l'évolution des interfaces entre les deux régions générées par la décomposition spinodale. Pour générer une telle structure, Huse a simulé l'effet d'une trempe à vitesse infinie suivi d'un recuit sur un système 2D

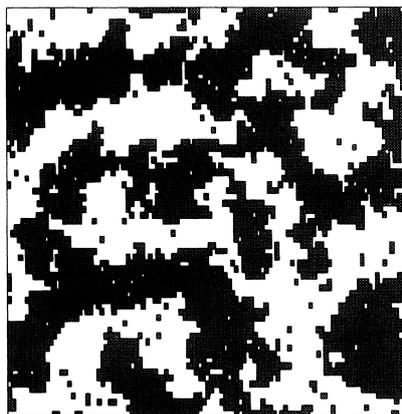
binaire basé sur le modèle d'Ising. Ici, la fraction volumique des deux phases est égale à 50%. Le système ainsi généré est représenté par la *Figure 1.20*. Localement, on peut considérer que le rayon de courbure de l'interface entre les deux phases est de l'ordre de grandeur de la largeur  $R(t)$  de ces phases. L'évolution de  $R(t)$  va donc être régie par le déplacement des interfaces. Il vient que la variation de  $R(t)$  en fonction du temps est liée à la vitesse de déplacement de ces interfaces.

$$\frac{dR(t)}{dt} \approx \frac{C}{R^2(t)} \quad (1.22)$$

avec  $C$  une constante.

Cette équation est valable si l'on considère les deux hypothèses suivantes :

- Les phases sont caractérisées par une seule largeur de domaine  $R(t)$ .
- La diffusion ne se fait qu'en volume.



*Figure 1.20 : Configuration obtenue après trempe puis recuit d'un système basé sur le modèle d'Ising. Les zones noirs représentent les spins up et les zones blanches les spins down [52].*

La loi qui résulte de l'équation (1.22) est la même que celle obtenue par LSW. Huse propose une correction à ce modèle. Celle-ci est fondée sur le fait que la mobilité locale aux interfaces est supérieure à celle observée en volume. En effet les interfaces constituent des courts-circuits de diffusion. De plus si la taille des domaines est  $R(t)$ , le rapport surface/volume est de l'ordre de  $1/R(t)$ . Il vient que l'augmentation de la mobilité due à la diffusion aux interfaces affecte  $\partial R(t)/\partial t$  de la manière suivante :

$$\frac{\partial R(t)}{\partial t} = \frac{C_2}{R^2(t)} + \frac{C_3}{R^3(t)} + O(R^{-4}) \quad (1.23)$$

avec  $C_2$  un terme lié à la diffusion en volume et  $C_3$  un terme lié à la diffusion aux interfaces.

La solution de l'équation différentielle (1.23) est :

$$R(t) = (3C_2 t)^{1/3} + \frac{C_3}{2C_2} + O(t^{-1/3}) \quad (1.24)$$

Posons  $A=C_3/2C_2$  et  $B_H=(3C_2)^{1/3}$ . La relation (1.24) devient :

$$R(t) = A + B_H t^{1/3} \quad (1.25)$$

L'exposant effectif  $n_{\text{eff}}$  est alors égal à :

$$n_{\text{eff}} = \frac{1}{3} \left( 1 - \frac{A}{R(t)} \right) \quad (1.26)$$

Cette description de la théorie de Huse va nous permettre de faire un lien entre les premiers stades de la décomposition spinodale traitée par les théories CHC et LBM et la coalescence décrite par la théorie LSW.

Dans les premiers stades, la structure interconnectée générée par la décomposition spinodale comporte énormément d'interfaces par rapport aux volumes des phases. La diffusion doit donc avoir lieu préférentiellement aux interfaces. En effet,  $R(t)$  étant petit, le terme lié aux interfaces  $A/R(t)$  est important ce qui conduit à une valeur de  $n_{\text{eff}}$  faible. Ensuite, lorsque les domaines croissent, la proportion d'interfaces devient de plus en plus faible,  $R(t)$  augmente donc le terme  $A/R(t)$  diminue. L'exposant effectif augmente donc progressivement jusqu'à atteindre la valeur  $1/3$ , ce qui est en accord avec la *Figure 1.19*. Ceci rejoint la théorie LSW qui prédit  $R=(R_0^3+bt)^{1/3}$  et donc  $R \sim t^{1/3}$  quand  $t$  est grand (i.e. lorsque le terme  $R_0^3$  est négligeable devant  $bt^{1/3}$ ).

#### 2.1.8. Effets liés à la trempe

Les théories CHC et LBM décrivent l'évolution de la décomposition spinodale en considérant des systèmes trempés instantanément d'une température infiniment grande à une température  $T_F < T_c$ . Expérimentalement il est impossible d'effectuer une trempe parfaitement instantanée, on a toujours une trempe continue avec une vitesse de refroidissement plus ou moins rapide.

Il est difficile de simuler une trempe parfaitement continue, par contre Carmesin et al. [45] ont proposé de simuler le traitement de trempe en diminuant la température par palier. A chaque palier est associé un temps  $\delta t$ . En ajustant  $\delta t$  il est possible de simuler des vitesses de trempe différentes. Cette procédure est schématisée par la *Figure 1.21*.

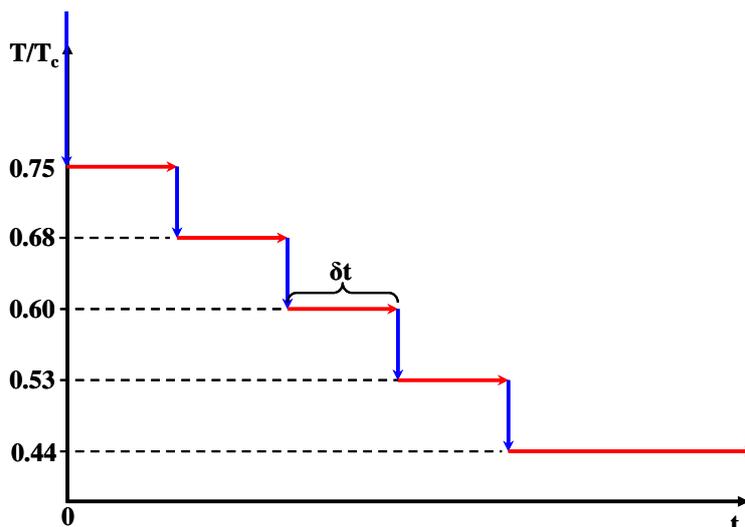


Figure 1.21 : Trempe simulée par Carmesin et al. [45].

L'effet de la trempe décrite par la *Figure 1.21* sur les résultats prédits pas la théorie CHC et LBM sont donnés *Figure 1.22*. Ces résultats sont à comparer à ceux donnés *Figure 1.16* qui correspondent au même système ayant subi une trempe instantanée. La première chose notable est l'absence de décalage du maximum des spectres en fonction du temps lorsque la trempe n'est pas instantanée. En effet dès le temps  $\tau=1$ ,  $q_m=0,7$ . Cette valeur est la même que celle observée à  $\tau=10$  pour le système trempé instantanément (*Figure 1.16*). Au vue de ces observations, Carmesin et al. ont suggéré que les fluctuations correspondant aux petites valeurs de  $q$  se développent pendant les premiers paliers de la trempe. Vers la fin de la trempe, près de la température de maintien, ce sont les fluctuations avec les grandes valeurs de  $q$  qui se développent. D'un point de vue théorique, cela peut s'expliquer si l'on considère l'expression du vecteur d'onde critique  $k_c$ . En admettant que  $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}$  est une fonction linéaire de la température, et que le terme lié aux contraintes élastiques est négligeable, on peut écrire :

$$k_c = \sqrt{\frac{-a(T - T_{sp}(C_0))}{2K}} \quad \text{avec } T < T_{sp}(C_0) \quad (1.27)$$

avec  $a$  une constante et  $T_{sp}(C_0)$  correspond à la température de transition entre germination-croissance et décomposition spinodale pour la concentration  $C_0$  en soluté.

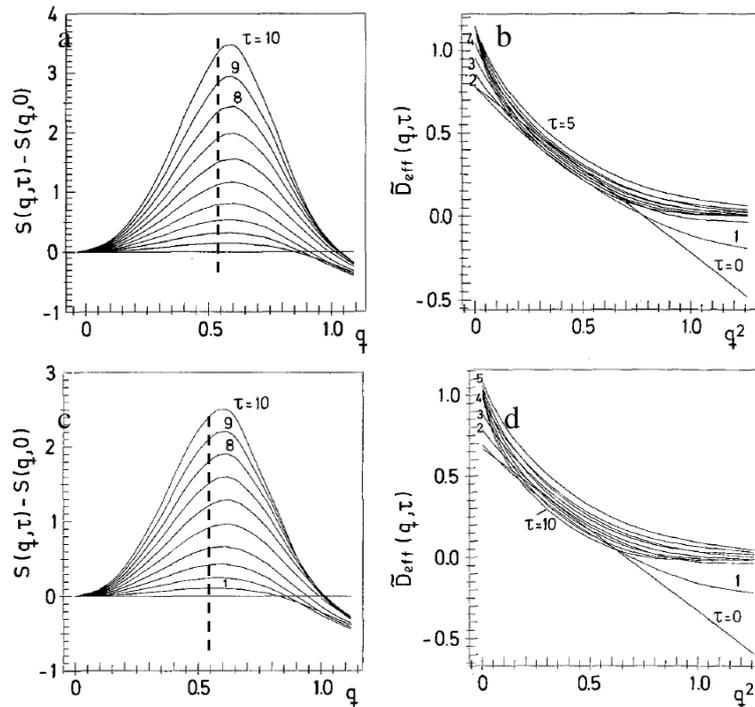


Figure 1.22 : Facteur de structure et  $D_{eff}$ , a) et b) prédit par la théorie CHC, c) et d) par la théorie LBM, pour un système ayant subi une trempe selon la procédure décrit par Carmesin et al. [45].

La relation (1.27) implique que lorsque la température décroît lors de la trempe, la valeur du vecteur d'onde critique augmente. Les petits vecteurs d'onde et donc les grandes longueurs d'onde vont être favorisés au début de la trempe.

Carmesin et al. ont montré que quelle que soit la vitesse de trempe, le système atteint le même état final. Les deux observations de Carmesin et al. impliquent que :

- La vitesse de trempe influe sur l'exposant effectif de la décomposition en début de cinétique.
- Plus la vitesse de trempe est lente, plus la cinétique va être décalée d'un  $\Delta t$  important par rapport à une trempe ayant une vitesse infinie.

Expérimentalement un effet similaire lié à la trempe a été identifié. En effet, Hédin [54] a montré que la trempe induit un début de décomposition de la ferrite. De plus cet effet est d'autant plus prononcé que la trempe est lente. Dans ce cas, le système passe continument d'environ 1100°C à la température ambiante. Autrement dit, il visite le domaine de germination-croissance (GC) avant de passer dans le domaine spinodal. En comparant le temps de résidence de l'acier dans le domaine GC pendant la trempe au temps d'incubation nécessaires à la formation de germes, Hédin montre qu'il est possible que des germes se forment pendant la trempe.

D'un point de vue cinétique, la comparaison du même acier, mais ayant subi deux vitesses de trempe différentes, montre que les évolutions des propriétés mécaniques et microstructurales sont les mêmes [54]. Elles sont simplement décalées dans le temps. D'un point de vue théorique, cela correspond à des effets non linéaires à prendre en compte.

## 2.2. Précipitation de la phase G

### 2.2.1. Cristallographie de la phase G

Lors du vieillissement des aciers duplex la décomposition spinodale de la ferrite est accompagnée de la précipitation de la phase G [33,55–57]. Cette phase cubique face centrée appartenant au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  a un paramètre de maille compris entre 1,09 et 1,15 nm et a 116 atomes par maille [30,33,58–60]. La stœchiométrie de la phase G est donnée par  $Ti_6Ni_{16}Si_7$ , cependant dans la ferrite des aciers duplex le Ti est remplacé par le Mn et le Cr, et le Ni peut être remplacé par du Fe ou du Mo [33,56,58]. Il existe une relation d'orientation entre la phase G et la matrice ferritique cubique centrée telle que  $(110)_\alpha // (220)_G$  et  $[001]_\alpha // [001]_G$  [30,59,61]. La *Figure 1.23* illustre le réseau réciproque de la phase G selon trois axes de zone. Du fait de la relation d'orientation entre les mailles de la matrice et de la phase G, certaines taches sont communes. C'est le cas des taches  $(011)_f$  et  $(044)_G$  pour l'axe de zone  $[011]$ . Le rapport entre les indices des plans de la matrice ferritique et de la phase G illustre le rapport de paramètre de maille :  $a_G = 4a_f$ .

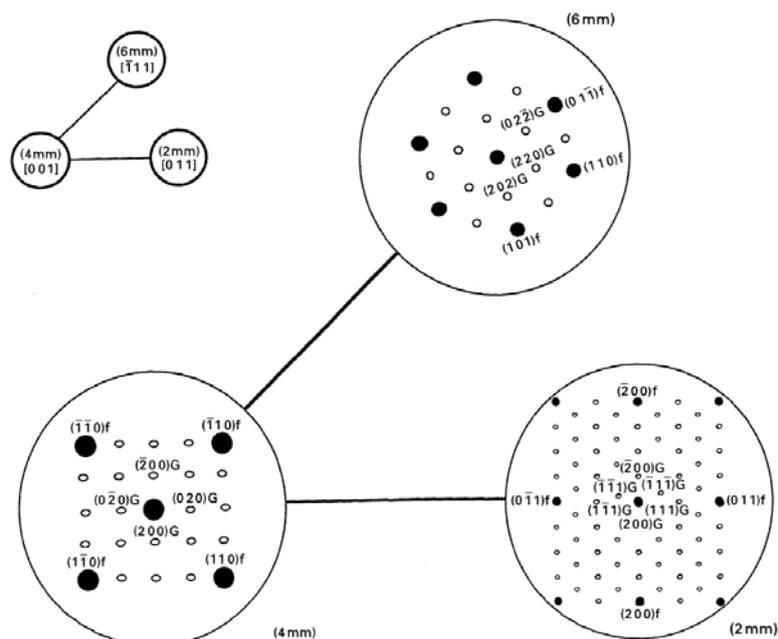


Figure 1.23 : Réseau réciproque de la phase G selon les axes de zones  $[-111]$ ,  $[001]$  et  $[011]$  [60].

### 2.2.2. Mécanisme de formation de la phase G

Il a été observé par MET et par FIM [30,33] deux populations de précipités de phase G dans la ferrite : des précipités de rayon compris entre 0,7 et 3 nm liés à la précipitation homogène de particules dans la ferrite et des précipités plus gros ( $\approx 5$ nm) associés à la précipitation hétérogène sur les dislocations.

#### Précipitation homogène :

Danoix et al. [55] ont montré par sonde atomique que les particules formées par précipitation homogène ne sont pas réparties « au hasard » dans la ferrite mais sont localisées aux interfaces entre les zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  engendrées par la décomposition spinodale. Comme les éléments majoritairement présents dans la phase G sont le Ni et le Si, Danoix et al. ont étudié plus particulièrement ces deux éléments pour proposer un mécanisme de formation de la phase G dans la ferrite des aciers duplex.

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.2 le nickel est un élément gammagène. Dans le cas de la décomposition spinodale de la ferrite, cela signifie qu'il préfère être dans un environnement riche en fer plutôt que dans un environnement riche en chrome. La conséquence directe est la diffusion du nickel des zones  $\alpha'$  vers les zones  $\alpha$  au fur et à mesure que la décomposition spinodale se développe. Ce phénomène a aussi été mis en évidence par Brown et Smith dans un système Fe-Cr-Ni [31]. Un mécanisme similaire est mis en jeu pour le Si. Celui-ci étant alphagène, il diffuse des zones  $\alpha$  vers les zones  $\alpha'$ . Il y a donc flux croisés de Si et de Ni aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  qui favoriserait la germination de phase G aux interfaces. D'autres éléments comme le manganèse et le molybdène vont venir enrichir les amas de Ni et Si et ainsi former des précipités de phase G.

#### Précipitation hétérogène :

En général, la précipitation hétérogène est associée à la précipitation d'une phase sur les défauts cristallins tels que les dislocations ou les joints de grains. La précipitation sur ces défauts permet de les éliminer et donc de réduire l'enthalpie libre du système.

Dans la ferrite, la précipitation hétérogène de phase G a lieu essentiellement sur les dislocations. Les zones en compression ou en dilatation à proximité d'une dislocation coin permettent d'accommoder une partie des contraintes dues à la différence de paramètre de maille entre la matrice et les précipités. De plus, le cœur des dislocations constitue un court-circuit de diffusion, ce phénomène est connu sous le nom de « pipe diffusion » [30,62], ce qui favorise la croissance des précipités.

## 2.3. Cinétique des transformations de phase dans la ferrite des aciers duplex

### 2.3.1. Evolution de la décomposition spinodale

Les premières études sur la cinétique de la décomposition spinodale dans la ferrite des aciers duplex ont été faites par spectrométrie Mössbauer dans les années 70 [8]. Ces expériences sont basées sur la différence de propriétés magnétiques entre les zones  $\alpha$  ferromagnétiques et les zones  $\alpha'$  paramagnétiques. Cependant les zones  $\alpha'$  ne sont paramagnétiques que lorsque leur concentration en chrome est supérieure à 80% lors de mesures réalisées à température ambiante. De ce fait cette technique ne permet que d'étudier la décomposition spinodale une fois que celle-ci est suffisamment développée.

Le développement de la sonde atomique vers la fin des années 80 a permis d'accéder à des informations morphologiques et chimiques à l'échelle atomique, et donc de caractériser la décomposition spinodale de manière plus fine.

La *Figure 1.24* montre les résultats obtenus par sonde atomique sur un acier duplex de type CF3M (M signifie contenant du Mo) par Novy [1]. Les appellations CF3 et CF3M signifie que l'acier contient au maximum 0,03%pds de carbone. Les aciers contenant plus de 0,03%pds de carbone sont appelés CF8 et CF8M. L'évolution temporelle de la longueur d'onde moyenne de décomposition  $\lambda$  peut être décrite par une loi puissance d'exposant

effectif  $n_{\text{eff}} = \frac{d \ln(\lambda)}{d \ln(t)}$  égal à 0,16. Cet exposant est proche de la valeur 0,21 prédit par la

théorie LBM [46] et proche des exposants mesurés expérimentalement et déjà reportés dans la littérature [48–51]. L'amplitude de décomposition  $\Delta C_{\text{Cr max}}$  est la différence de concentration maximale en chrome entre les zones  $\alpha$  et  $\alpha'$ . Après 200 000h de vieillissement à 350°C, il y a toujours un enrichissement en chrome des zones  $\alpha'$ . La composition d'équilibre n'est donc toujours pas atteinte.

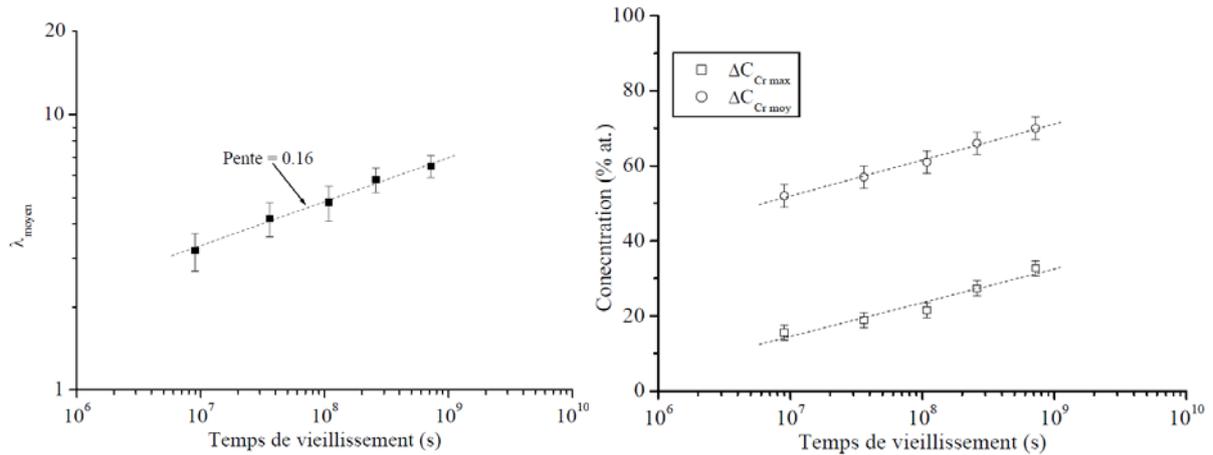


Figure 1.24 : Evolution temporelle de la longueur d'onde moyenne et de l'amplitude de décomposition pour un acier duplex riche en molybdène vieilli à 350°C [1].

Les deux paramètres qui vont jouer sur la vitesse de décomposition sont la température et la composition de l'acier, notamment les teneurs en Mo et Ni.

L'influence de la température sur la décomposition est complexe puisqu'elle intervient sur la cinétique par l'intermédiaire des coefficients de diffusion et sur la thermodynamique par l'intermédiaire de la force motrice de décomposition. Ceci peut être résumé par un diagramme TTT schématisé (Figure 1.25). Ce diagramme illustre la compétition qui existe entre la thermodynamique et la diffusion. En dessous du « nez » du diagramme TTT, la force motrice est importante et une augmentation de la température va induire une accélération de la décomposition. Ceci est schématisé par les segments en trait plein correspondant aux températures  $T_1$  et  $T_2$ . Au-dessus de ce « nez », la baisse de la force motrice compense fortement l'effet de la température sur la diffusion. De ce fait, la hausse de la température induit un ralentissement de la décomposition. Les travaux de Danoix [63] ont montré que la ferrite d'un acier duplex est plus décomposée à 400°C qu'à 350°C pour un même temps de vieillissement. On peut en déduire qu'en dessous de 400°C et pour une concentration en chrome comprise entre 25%at. et 30%at. le système se situe dans la partie sous le nez du diagramme TTT. Une augmentation de la température entre 300°C et 400°C accélère donc la décomposition spinodale.

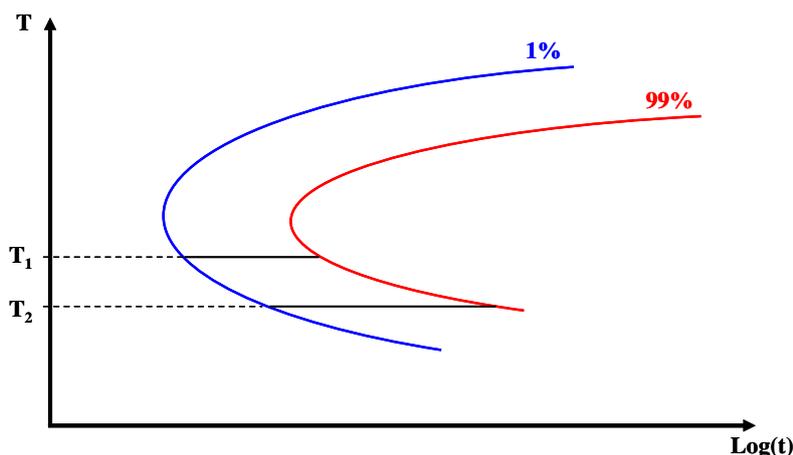


Figure 1.25 : Diagramme temps-température-taux de transformation (TTT) schématisant la formation de la phase  $\alpha'$ .

L'influence de la composition de l'acier sur la décomposition a été mise en évidence grâce à la différence d'évolution des propriétés mécaniques des aciers CF3 et CF8 ( $C_{Mo} < 0,6\%$  pds) d'une part et CF3M et CF8M ( $C_{Mo} > 2\%$  pds) d'autre part [7,9,11]. Les aciers contenant peu de Mo durcissent moins. Dans le même temps, ces aciers ont une résilience qui chute moins vite que les aciers enrichis en Mo. Il a été montré que la décomposition spinodale est le phénomène qui est principalement responsable de la baisse des propriétés mécaniques de l'acier, la phase G ne jouant qu'un rôle mineur. [11,32,64]. Danoix [63] a en effet confirmé que la décomposition spinodale est plus rapide dans les aciers contenant plus de molybdène comme le montre le tableau 1.1. Ces données comparent la cinétique de décomposition de la ferrite d'un acier sans Mo avec celle d'un acier contenant du Mo pour deux temps de vieillissement à 350°C. La longueur d'onde moyenne de décomposition  $\lambda$  est plus grande pour un même vieillissement pour un acier avec Mo. La différence de vieillissement entre les aciers avec et sans Mo ne peut cependant pas être attribuée à cette seule différence de teneur en cet élément. En effet, en général, dans les aciers duplex, lorsque la teneur en Mo augmente, celle en Ni augmente également. Ceci est dû au fait que le nickel permet de contrôler l'augmentation de la teneur en ferrite induite par un ajout de molybdène.

Tableau 1.1 : Comparaison d'un acier sans Mo et d'un acier avec Mo vieillis à 350°C

Durée (h)	Acier	$\lambda$ (nm)	Résilience ( $\text{daJ.cm}^{-2}$ )
30 000	sans Mo	6	12
30 000	avec Mo	8	2,5

Or, il a été montré que la présence du nickel accélère la décomposition spinodale. En effet, Solomon et Levinson [8] ont comparé par spectrométrie Mössbauer le vieillissement d'un

alliage Fe-28%Cr et d'un alliage Fe-28%Cr-5%Ni à 475°C. Dans cette étude les auteurs caractérisent l'état de décomposition de la ferrite par la présence ou non d'un pic au centre du spectre, signature des zones  $\alpha'$  paramagnétiques ( $X_{Cr} > 80\%$ ). Ils observent la présence de ce pic au bout de 575h de vieillissement pour l'alliage Fe-28Cr-5Ni mais pas pour l'alliage Fe-28Cr. Ils en concluent que la décomposition est plus avancée pour l'alliage contenant du nickel. Ils proposent alors plusieurs hypothèses pour expliquer l'influence du Ni :

- Le Ni élargit la lacune de miscibilité et augmente donc la force motrice de la décomposition spinodale. Ceci a été confirmé par les travaux de Hayes et al. [65]. Leur étude porte sur des calculs thermodynamiques dans le système ternaire Fe-30Cr-XNi. Ils ont montré que l'ajout de 7 à 8% de Ni augmente le gain d'énergie libre procuré par la démixtion  $\alpha$ - $\alpha'$ , et donc augmente la force motrice de démixtion.
- Le Ni peut réduire les contraintes élastiques induites par les différences de paramètres de maille entre les régions  $\alpha$  et  $\alpha'$ . En effet le nickel est connu pour augmenter le paramètre de maille du fer et baisser celui du chrome. Comme les zones  $\alpha$  ont un paramètre de maille plus petit que celui des zones  $\alpha'$ , le Ni contribuerait à réduire l'écart de paramètre cristallin et ainsi réduire les contraintes induites par cet écart. Comme nous l'avons vu dans la partie 2.1.3, les contraintes élastiques s'opposent à la démixtion.
- Le Ni pourrait influencer sur les coefficients d'interdiffusion dans le système Fe-Cr qui contrôlent la vitesse de démixtion.

Cet effet accélérateur du nickel a été confirmé par Brown et Smith [31] qui ont étudié le vieillissement d'alliages modèles Fe-26Cr-XNi ( $X=0\%$ , 3%, 5% et 8%) par sonde atomique. Ils montrent que l'amplitude de la décomposition spinodale est plus grande après 1000h à 400°C pour l'alliage contenant 8% de Ni que pour celui contenant 5% de Ni. Cependant l'énergie d'activation  $Q$  de la décomposition calculée à partir de mesures de dureté est la même pour les deux alliages, soit  $230 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Ils en concluent que l'effet du nickel sur la décomposition est lié au terme pré-exponentiel  $A$  dans l'expression  $t = A \exp(-Q/RT)$ . Ce terme ( $A$ ) englobe les propriétés de diffusion du chrome et la force motrice de la décomposition. Le nickel jouerait donc un rôle sur les propriétés de diffusion et/ou la thermodynamique du système Fe-Cr. Cette hypothèse rejoint celles émises par Solomon et Levinson. Plus récemment une étude entreprise par Hedström et al. [66] couplant sonde atomique et mesures de propriétés mécaniques est aussi venue confirmer l'effet accélérateur du Ni.

## 2.3.2. Cinétique de précipitation de la phase G

De nombreux travaux rapportent la présence de la phase G dans la ferrite des aciers duplex vieilliss dans le domaine 300-400°C. Cependant très peu d'entre eux proposent une étude cinétique de cette précipitation. La raison principale est qu'au vu de la taille de ces précipités, quelques nanomètres, la précipitation de la phase G est difficile à caractériser et de nombreuses études sont menées en MET. Les études cinétique de la phase G entreprises par Danoix [63] et Novy et al. [1,51] (*Figure 1.26*) sur des aciers vieilliss jusqu'à 200 000h à 350°C par sonde atomique ont montré que l'évolution du rayon moyen des particules  $R_G$  en fonction du temps peut être ajustée par une loi du type  $R_G = t^a$  avec  $a = 0,16$ . D'une part, cet exposant est très différent de celui attendu classiquement pour la croissance de précipités qui est de 0,5. D'autre part, l'évolution temporelle du rayon moyen des précipités  $R_G$  est similaire à celle observée pour la décomposition spinodale.

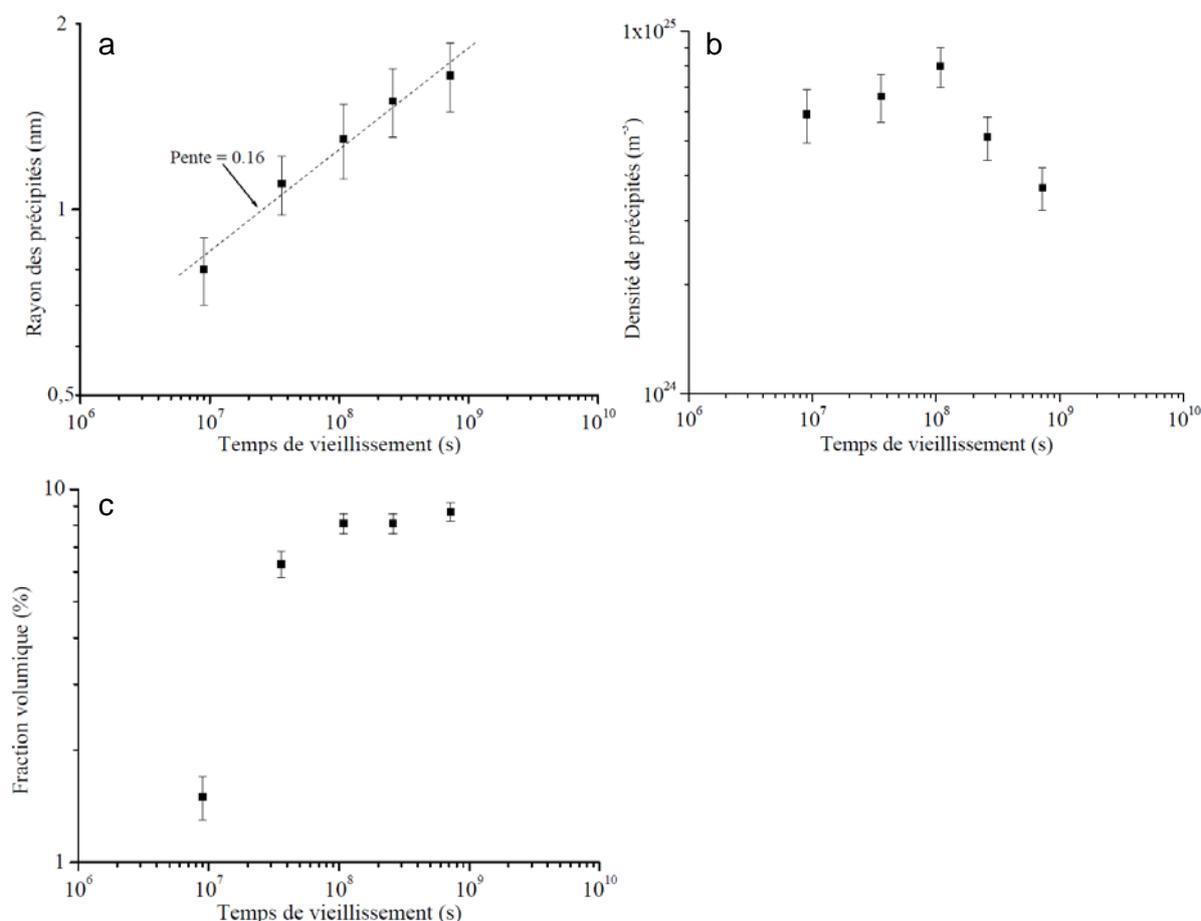


Figure 1.26 : Cinétique de précipitation de la phase G dans un acier CF3M vieilliss à 350°C [1,51]. Evolutions temporelles a) du rayon moyen des précipités. b) de la densité de particules. c) de la fraction volumique de phase G.

Les auteurs concluent à une synergie entre la décomposition spinodale et la précipitation de la phase G. Il est aussi intéressant d'étudier l'évolution de la densité de précipités (*Figure 1.26-b*) et de la fraction volumique de phase G (*Figure 1.26-c*). L'évolution de la densité de particules est marquée par une décroissance à partir de 30 000h de vieillissement. Cette décroissance coïncide avec le début du plateau sur la courbe représentant l'évolution de la fraction volumique de phase G. La combinaison de ces deux tendances met en évidence le régime de coalescence des précipités de phase G. Cependant, si l'on suit cette théorie, durant la coalescence l'exposant effectif décrivant l'évolution du rayon devrait être égal à 0,33. Ici l'exposant est de 0,16 tout au long de la cinétique. Novy et al. [51] suggèrent que la localisation des précipités de phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  implique que la diffusion des solutés doit se faire aux interfaces pendant la coalescence, ce qui aurait pour effet de diminuer l'exposant effectif comme l'explique la théorie de Huse [52] expliquée précédemment.

Comme pour la décomposition spinodale, la température et la composition de l'alliage vont influencer sur la précipitation de la phase G. Le rôle de la température a été étudié par Danoix [63] par l'analyse en sonde atomique d'un acier CF8M vieilli à 300°C, 350°C et 400°C pendant 30 000h. Ces résultats sont regroupés dans le tableau 1.2. Au vu de ces résultats, il a été conclu qu'une augmentation de la température entre 300°C et 400°C favorise la précipitation de la phase G.

*Tableau 1.2 : Influence de la température sur la précipitation de la phase G pour un acier duplex vieilli pendant 30 000h.*

température	$R_G$ (nm)	$F_v$ (%)
300°C	2,3	4
350°C	3	5,5
400°C	>5	12

L'effet de la composition de l'acier sur la précipitation de la phase G a surtout été étudié par MET. Auger et al. [33] ont étudié la précipitation de la phase G pour des aciers CF8 et CF8M vieilli à 400°C pendant 10 000h. Pour les deux types d'acier, une précipitation homogène de fines particules accompagnée d'une précipitation hétérogène sur les dislocations de particules plus grosses est observée. Cependant la précipitation de phase G est moins intense pour l'acier CF8, avec une densité de précipités plus faible et un rayon moyen de précipités plus petit. Comme on l'a vu précédemment, la phase G est principalement composée de Ni et de Si. La composition de la ferrite pour les deux aciers est donnée dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Composition de la ferrite en %at. des aciers CF8 et CF8M [33].

Acier	Cr	Si	Ni	Mn	Mo
CF8M	26,3	2,45	6,0	0,49	2,1
CF8	26,5	1,1	4,5	0,67	0,1

La ferrite de l'acier CF8 contient moins de Si et de Ni, il y a donc moins d'atomes de solutés disponibles pour former des précipités de phase G. La fraction volumique d'équilibre de phase G pour cet acier est donc plus faible.

Miller et Bentley [30], ont effectué un étude similaire en MET et en FIM. Dans cette étude, ils comparent la précipitation dans un acier CF8 et dans un acier CF8M ayant à peu près la même concentration en Si mais des concentrations en Ni de 8,3%pds et 10,6%pds respectivement. Comme Auger et al. ils observent une précipitation de phase G moins développée pour l'acier CF8 que pour l'acier CF8M. Ils concluent eux aussi que la différence de concentration en Ni de quelques pourcents suffit à obtenir une intensité de précipitation différente entre les nuances d'aciers duplex.

### 2.3.3. Vieillissement accéléré en laboratoire

En dessous de 400°C, on a vu que la température accélère généralement la décomposition spinodale et la précipitation de phase G. Si on considère un intervalle de température suffisamment petit pour que la force motrice ne soit pas modifiée de façon significative, augmenter la température de vieillissement revient à décaler en temps les cinétiques. Il est alors possible de définir une équivalence entre le temps et la température qui permet d'anticiper le vieillissement des aciers en service par des vieillissements en laboratoire à des températures plus élevées [7]. Afin d'utiliser les données obtenues sur un vieillissement en laboratoire à la température T pour anticiper le vieillissement des aciers sur site à 323°C, il faut pouvoir évaluer le temps  $t_{eq323°C}$  qui serait nécessaire à 323°C pour atteindre l'état de décomposition observée à la température T. Ce temps est calculé à l'aide d'une relation d'Arrhenius :

$$t_{eq323°C} = t_T \exp\left(\frac{Q}{R} \left[ \frac{1}{596} - \frac{1}{T} \right]\right) \quad (1.28)$$

avec Q est l'énergie d'activation apparente dans le domaine [323°C, T] et  $t_T$  est le temps de vieillissement à la température T.

Pour calculer l'énergie d'activation apparente, on suit l'évolution temporelle d'une des propriétés de la ferrite telle que la longueur d'onde moyenne. C'est le cas dans l'exemple illustré par la *Figure 1.27*. On voit que pour cet acier un vieillissement à 350°C pendant 10 000h correspond à un vieillissement à 325°C pendant 72 000h. En utilisant l'expression (1.28), Novy [1] a obtenu une énergie d'activation pour le domaine [323°C,350°C] de 243 kJ.mol<sup>-1</sup>. Un travail similaire sur des vieillissements effectués à 300°C et 400°C a permis de déterminer une valeur d'énergie d'activation de 104 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le domaine [300°C, 325°C] et de 290 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le domaine [350°C, 400°C].

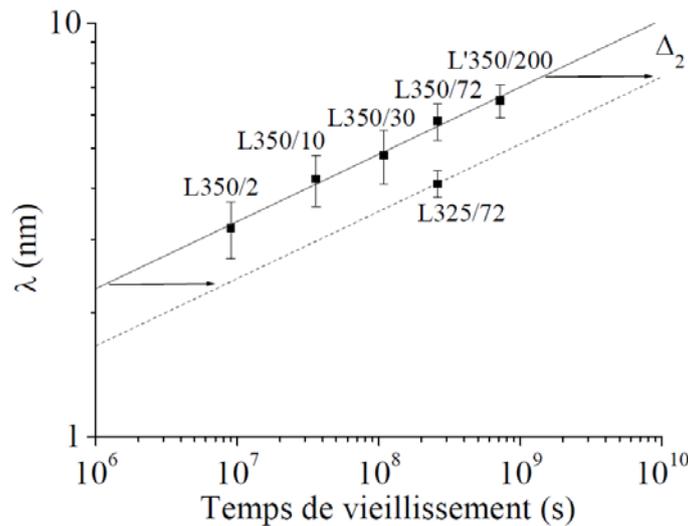


Figure 1.27 : Evolution temporelle de  $\lambda$  pour un acier vieilli à 325°C et à 350°C [1].

On peut aussi déterminer l'énergie d'activation apparente en utilisant une propriété de l'acier telle que la résilience, comme l'ont fait Bonnet et al [7]. La *Figure 1.28* montre les différentes énergies d'activation en fonction de l'intervalle de température considéré. On constate que pour un même intervalle de température donné, l'énergie d'activation apparente n'est pas la même selon que l'on considère des données mécaniques macroscopiques telle que la résilience ou des données associées à la microstructure de la ferrite. De plus, on constate que  $Q$  décroît avec la température lorsqu'elle est déterminée par les mesures de résilience alors qu'elle croît lorsqu'elle est calculée à partir de la longueur d'onde moyenne. Nous n'avons pas à ce jour d'explications sur ce point.

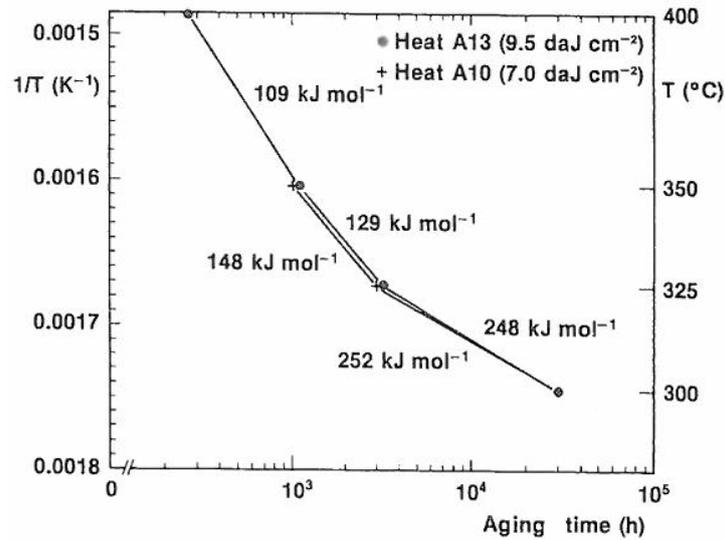


Figure 1.28 : Energies d'activation apparentes estimées par mesures de résilience [7].

Les énergies d'activation apparentes issues de l'évolution de la longueur d'onde ont été utilisées dans ce travail de thèse pour comparer directement l'évolution de la microstructure et de la dureté de différents aciers duplex vieilliss à des températures comprises entre 300°C et 350°C.

### 3. Durcissement de la ferrite des aciers duplex

Nous avons vu que les transformations de phase sont à l'origine du changement des propriétés mécaniques de la ferrite des aciers duplex, et induisent notamment un durcissement de la ferrite. La décomposition spinodale est la principale cause de ce durcissement, la contribution de la phase G étant, pour l'instant, considérée comme faible. De plus, il n'existe pas de modèle simple qui permette de prendre en compte à la fois le rôle durcissant de la décomposition spinodale et celui de particules ordonnées et de structure différentes. C'est pour ces raisons, qu'en première approximation, nous nous focaliserons sur l'étude de la contribution de la décomposition spinodale sur le durcissement et que le durcissement par précipitation ne sera pas détaillé dans la suite de ce chapitre.

De plus, même avant le vieillissement, les éléments d'alliages tels que le molybdène ou le nickel peuvent induire un durcissement de la matrice ferritique (durcissement par solution solide). Quelle que soit la source, le phénomène de durcissement est dû à la présence d'obstacles qui vont gêner le mouvement des dislocations dans le matériau. Chaque source de durcissement peut être quantifiée par le calcul de la contrainte critique  $\tau_c$  qui correspond à la

contrainte nécessaire pour qu'une dislocation passe l'obstacle qui empêche son mouvement. Les théories qui permettent d'établir l'expression de  $\tau_c$  sont différentes selon le type d'obstacle, nous avons donc séparé cette partie en trois. La première partie porte sur le durcissement en solution solide. La deuxième partie est consacrée au durcissement par décomposition spinodale. La dernière partie est consacrée à la relation qui existe entre le durcissement et la dureté du matériau.

### 3.1. Durcissement en solution solide

La première théorie sur le durcissement en solution solide dans le cas d'atomes de soluté en substitution dans la matrice a été proposée par Mott et Nabarro [67,68] en 1948. L'hypothèse de base de Mott et Nabarro est que la présence d'atomes de soluté, de tailles différentes de ceux de la matrice, va engendrer un champ de contrainte interne non uniforme. L'autre hypothèse de ce modèle est que la concentration  $C$  en soluté est suffisamment élevée pour induire un effet collectif des atomes de soluté. Le champ de contrainte varie spatialement comme une onde d'amplitude  $\tau_i$  et de longueur d'onde  $\lambda = bC^{-1/3}$ ,  $b$  étant le vecteur de Burgers des dislocations. On considère qu'une dislocation est composée de segments  $L \gg \lambda$ . Chaque segment est divisé en  $L/\lambda$  éléments sur lesquels le champ de contrainte interne exerce une force d'intensité  $\tau_i b \lambda$  et de signe aléatoire. La résultante de ces forces aléatoires qui agissent sur chaque segment  $L$  est  $\tau_i b \lambda (L/\lambda)^{1/2}$ . Les dislocations peuvent bouger si la force appliquée  $\tau_L L$  contrebalance le terme  $\tau_i b \lambda (L/\lambda)^{1/2}$ . Dans ce cas, on obtient l'égalité :

$$\tau_L b L = \tau_i b \lambda \left( \frac{L}{\lambda} \right)^{1/2} \quad (1.29)$$

La contrainte  $\tau_L$  à appliquer pour courber les dislocations est donc :

$$\tau_L = \tau_i \left( \frac{\lambda}{L} \right)^{1/2} \quad (1.30)$$

Lorsque la contrainte devient effectivement égale à  $\tau_L$ , les dislocations peuvent se courber. Si  $L$  est assez grand pour que le rayon de courbure  $\rho_L$  des dislocations soit du même ordre de grandeur que  $L$  on peut écrire :

$$L = \rho_L = \frac{Gb}{2\tau_L} \quad (1.31)$$

La contrainte  $\tau_i$  peut être estimée par la contrainte locale due à un seul atome de soluté :

$$\tau_i \approx -G\varepsilon_b C(\ln C) \quad (1.32)$$

avec  $\varepsilon_b = (1/b)(db/dC)$

En combinant les équations (1.30) à (1.32) on obtient la contrainte critique  $\tau_c$  nécessaire pour faire bouger les dislocations :

$$\tau_c = G\varepsilon_b^2 C^{5/3} (\ln C)^2 \quad (1.33)$$

En 1963, Fleischer [69] propose une théorie plus poussée du durcissement par solution solide. Dans cette théorie, Fleischer considère l'effet d'un atome de soluté ayant un rayon atomique différent de celui des atomes de la matrice. Cette différence de taille va induire une variation locale de volume  $\frac{\Delta V}{V}$  autour de la dislocation. La contrainte  $\sigma$  engendrée par cette variation de volume est :

$$\sigma = \frac{2G(1+\nu)}{3(1-2\nu)} \frac{\Delta V}{V} = \frac{K(1+\nu)Gb^2}{6\pi^2(1-2\nu)r^2} \quad (1.34)$$

avec  $G$  le module de cisaillement de la matrice,  $\nu$  le coefficient de Poisson de la matrice,  $K$  une constante,  $r$  est la distance entre l'atome de soluté et la dislocation et  $b$  le vecteur de Burgers de la dislocation.

Cette contrainte peut être divisée en deux contributions. La première est liée au changement de paramètre de maille engendré par les atomes de solutés en substitution. La seconde provient du changement du module de cisaillement de la matrice provoqué par les atomes de soluté. La force d'interaction totale  $f$  due à ces deux contributions entre les dislocations et les atomes de soluté s'exprime différemment selon la nature des dislocations.

Pour les dislocations coins :

$$f_{\text{coin}} = \frac{Gb^2 x R^3}{3\pi(1-\nu)r^4} |\eta' - 16\delta| \quad (1.35)$$

avec  $x$  la distance le long du plan de glissement,  $R$  le rayon atomique des atomes de soluté.

Dans l'équation (1.35) le terme  $\delta$  rend compte de la variation du paramètre de maille  $a$  induite par les atomes de soluté :

$$\delta = \frac{1}{a} \frac{da}{dC} \quad (1.36)$$

Le terme  $\eta'$  rend compte quant à lui de la variation du module de cisaillement induite par les atomes de soluté :

$$\eta' = \frac{\eta}{1 + 0,5|\eta|} \quad (1.37)$$

avec

$$\eta = \frac{1}{G} \frac{dG}{dC} \quad (1.38)$$

Pour les dislocations vis :

$$f_{\text{vis}} = \frac{Gb^2 \alpha R^3}{3\pi r^4} |\eta' - 3\delta| \quad (1.39)$$

Il est ensuite possible de relier cette force d'interaction à la contrainte critique qu'il est nécessaire d'appliquer pour déclencher le mouvement des dislocations. Cette relation, proposée par Fleischer [70] est :

$$\tau_c = Af^p C^q \quad (1.40)$$

avec  $A$ ,  $p$  et  $q$  des constantes.

Dans la théorie proposée par Fleischer  $p=3/2$  et  $q=1/2$ . L'expression simplifiée de  $\tau_c$  est la suivante :

$$\tau_c = \frac{1}{Z_F} G \varepsilon_F^{3/2} C^{1/2} \quad (1.41)$$

avec  $\varepsilon_F = |\eta' - \alpha\delta|$ ,  $\alpha=16$  pour les dislocations coins et  $\alpha=3$  pour les dislocations vis et  $Z_F=760$ .

En 1970, Labusch [71] proposa une approche statistique du durcissement en solution solide. Cette méthode donne des résultats plus proches de l'expérience pour les concentrations plus élevées en soluté [72]. L'expression de la contrainte critique s'en trouve modifiée et devient :

$$\tau_c = \frac{1}{Z_L} G \varepsilon_L^{4/3} C^{2/3} \quad (1.42)$$

avec  $\varepsilon_L = \sqrt{\eta^2 + (\alpha\delta)^2}$  et  $Z_L=550$

### 3.2. Durcissement par décomposition spinodale

La décomposition spinodale est la cause principale du durcissement de la ferrite des aciers duplex. Il est donc intéressant de pouvoir quantifier son effet sur les propriétés mécaniques de la ferrite à partir des paramètres mesurés expérimentalement grâce à la sonde atomique tels que l'amplitude et la longueur d'onde. Le premier à avoir proposé une théorie du durcissement par décomposition spinodale est Cahn en 1963 [53]. Dans ce modèle la décomposition spinodale est décrite comme trois ondes planes perpendiculaires dont les vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  sont selon les directions  $\langle 100 \rangle$  et de même longueur d'onde  $\lambda$ . Les fluctuations de concentrations, dont l'amplitude est  $A(\mathbf{k})$  selon la direction  $[001]$  (axe  $z$ ) peuvent être définies par :

$$C - C_0 = A(\mathbf{k}) \cos(kz) \quad (1.43)$$

avec  $C_0$  la composition moyenne en atomes de soluté.

La contrainte  $\sigma$  introduite par ces fluctuations de concentration est :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = A\delta Y \cos(kz) \quad (1.44)$$

avec  $Y = (c_{11} + 2c_{12}) / (c_{11} - c_{12})$ ,  $c_{ij}$  étant les constantes élastiques de la matrice. Toutes les autres composantes de  $\sigma$  sont égales à 0.

Le même raisonnement peut être appliqué pour les directions  $[100]$  et  $[010]$ . La contrainte  $\sigma$  se présente alors sous la forme d'une matrice :

$$\sigma = \begin{pmatrix} S_2(y) + S_3(z) & 0 & 0 \\ 0 & S_3(z) + S_1(x) & 0 \\ 0 & 0 & S_1(x) + S_2(y) \end{pmatrix} \quad (1.45)$$

avec :

$$\begin{aligned} S_1(x) &= A\delta Y \cos(kx) \\ S_2(y) &= A\delta Y \cos(ky) \\ S_3(z) &= A\delta Y \cos(kz) \end{aligned} \quad (1.46)$$

A partir de cette contrainte, on peut calculer la force  $\mathbf{F}$  exercée sur la dislocation.

Pour une dislocation coin :

$$\mathbf{F} = (\mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \times \boldsymbol{\zeta} \quad (1.47)$$

avec  $\boldsymbol{\zeta}$  le vecteur unitaire tangent à la ligne de dislocation.

Pour une dislocation vis :

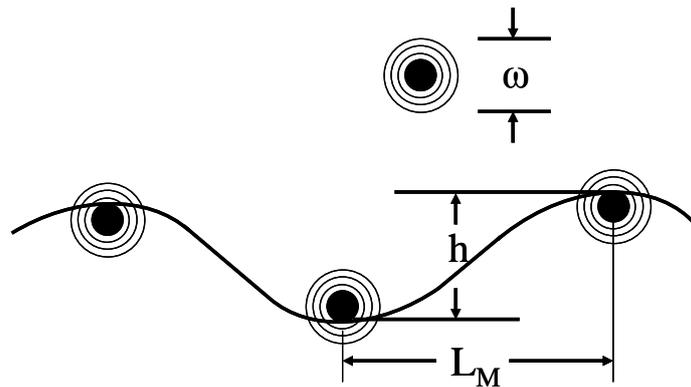
$$\mathbf{F} = \frac{1}{|\mathbf{b}|} (\mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{b}) \quad (1.48)$$

Dans ce modèle, la contrainte critique  $\tau_c$  à appliquer pour faire bouger les dislocations est :

$$\tau_c = \frac{J_c (A\delta Y)^2 b \lambda}{\Gamma} \quad (1.49)$$

avec  $J_c = 1/\pi 2^{3/2}$  pour les dislocations coins et  $J_c = 1/\pi 6^{3/2}$ .  $\Gamma$  est la tension de ligne de la dislocation.

Une des hypothèses de Cahn est de considérer la décomposition spinodale comme une répartition périodique de zones riches en solutés (équation (1.43)). En 1985, Ardell [74] propose une approche différente qui permet de s'affranchir de cette hypothèse. Cette approche se base sur la théorie de Mott [75] traitant du durcissement induit par des obstacles ponctuels diffus repartis de manière aléatoire. Cette situation est schématisée par la *Figure 1.29*.



*Figure 1.29 : Schéma de principe du modèle de Mott [74]. La dislocation adopte une configuration en zig-zag autour des obstacles.*

Un obstacle diffus est caractérisé par son aptitude à interagir avec une dislocation par l'intermédiaire du champ de contrainte qu'il génère,  $\omega$  étant la distance maximale d'interaction entre la dislocation et l'obstacle. La distance effective entre deux obstacles le

long de la ligne de dislocation est définie par l'espace de Mott  $L_M$ . Si le rectangle d'aire  $L_M h$  contient en moyenne un obstacle, on peut écrire :

$$n_s L_M h = 1 \quad (1.50)$$

avec  $n_s$  le nombre d'obstacles par unité d'aire dans le plan de glissement de la dislocation.

Dans le modèle de Mott les obstacles sont considérés comme attractifs, l'énergie d'interaction entre une dislocation et un obstacle est négative :  $U_0 < 0$ . La minimisation de l'énergie totale de la dislocation conduit à :

$$h^3 = \frac{U_0}{2n_s \Gamma} \quad (1.51)$$

En utilisant les relations (1.50) et (1.51) et le fait que la distance moyenne entre deux obstacles  $L_s = n_s^{-1/2}$ , on obtient :

$$L_M = \left( \frac{2\Gamma L_s^4}{U_0} \right)^{1/3} \quad (1.52)$$

Lorsque la contrainte appliquée est égale à la contrainte critique pour faire bouger les dislocations on a :  $U_0 = 2\Gamma\omega\beta_c$ .  $\beta_c$  est la force critique exercée par une dislocation sur un obstacle. Dans le cas d'obstacles localisés (sans distances d'interactions) répartis de façon aléatoire la contrainte critique s'exprime :

$$\tau_c = \frac{2\Gamma\beta_c}{bL} \quad (1.53)$$

Dans le cas du modèle de Mott où les obstacles sont diffus  $L = L_M$ , il vient :

$$\tau_c = \frac{2\Gamma\omega^{1/3}\beta_c^{4/3}}{bL_s^{4/3}} \quad (1.54)$$

Afin d'appliquer la théorie de Mott au cas de la décomposition spinodale, Ardell remplace  $\beta_c$  et  $\omega$  par leurs expressions proposés par Cahn :

$$\beta_c = \frac{A\delta Y b \lambda}{\pi \Gamma \sqrt{2}} \quad (1.55)$$

et

$$\omega = \frac{A\delta Y b \lambda^2 \sqrt{3}}{2\pi^2} \quad (1.56)$$

En injectant les expressions (1.55) et (1.56) dans l'équation (1.53) avec  $L_s = \lambda$ , on obtient finalement :

$$\tau_c = \alpha (A\delta Y)^{5/3} \left( \frac{\lambda b}{\Gamma} \right)^{2/3} \quad (1.57)$$

$\alpha = 0,041$  pour les dislocations vis et  $\alpha = 0,122$  pour les dislocations coins.

### 3.3. Lien entre durcissement et la dureté de la ferrite.

On a vu que la présence d'éléments durcissant dans un matériau augmente la contrainte à appliquer pour faire bouger les dislocations. Autrement dit le durcissement augmente la limite élastique  $R_e$ . Il est ensuite possible de relier cette augmentation de  $R_e$  à l'augmentation de dureté induite par le phénomène de durcissement. Cette approche permet de faire le lien entre les données chimiques et microstructurales et les propriétés mécaniques de la ferrite.

L'augmentation de la limite élastique  $\Delta R_e$  peut être reliée à  $\tau_c$  par la relation suivante [76,77] :

$$\Delta R_e = M \tau_c \quad (1.58)$$

avec  $M$  le facteur de Taylor.

Pour les métaux bcc, Rosenberg et al. [78] ont calculé que le facteur de Taylor est égal à 2,733.

Il n'y a pas de théories disponibles qui relient la limite élastique d'un matériau à sa dureté, cependant il existe des travaux qui ont eu pour but d'établir des relations empiriques entre ces deux propriétés mécaniques telle que celle proposée par Pavlina et Van Tyne [79]. Par des mesures effectuées sur un grand nombre d'aciers, ils ont réussi à établir une relation linéaire simple :

$$R_e = -90,7 + 2.876 H_v \quad (1.59)$$

Dakhlaoui et al. [80] ont réussi à mesurer la microdureté et la limite élastique de la ferrite seule de différents aciers duplex. La méthode utilisée consiste en premier lieu à prélever une éprouvette de traction de 2 mm d'épaisseur dans le matériau massif par électro-érosion. Le schéma représentatif de cette éprouvette est donné en *Figure 1.30-b*. Compte tenu de son épaisseur, cette éprouvette contient à la fois des grains de ferrite et des grains d'austénite.

Celle-ci est ensuite soumise à un essai de traction à l'intérieur d'un diffractomètre à rayons X (DRX). Le principe de cette méthode, décrit de façon exhaustive dans la littérature [81,82], est donné ci-après.

Dans un matériau polycristallin, pour une famille de plans cristallographiques  $\{hkl\}$  donnée, la contrainte uni axiale  $\Sigma_{11}$  (Figure 1.30-b) va avoir un effet plus ou moins important sur la distance interplanaire  $d_{hkl}$  selon l'orientation du grain considéré par rapport à la contrainte. En partant de ce constat, pour une famille de plan  $\{hkl\}$ , la contrainte  $\sigma$  et donc la déformation associée  $\varepsilon$  va être différente selon le grain considéré. Afin d'évaluer  $\sigma$  et  $\varepsilon$ , l'échantillon est orienté selon un angle  $\Phi$  fixe (Figure 1.30-a), puis des diffractogrammes sont acquis pour plusieurs valeurs de l'angle  $\Psi$ . Pour chaque valeur de  $\Psi$ , les grains qui vont diffracter seront différents. Le pic correspondant à la famille de plan  $\{hkl\}$  sur le diffractogramme sera à une position légèrement différente selon l'angle  $\Psi$  (correspondant à une valeur de  $d_{hkl}$  qui varie d'un grain à un autre). De ce fait, pour chaque couple d'angles  $(\Phi, \Psi)$  et pour une famille de plan, on a une relation entre la déformation  $\varepsilon_{\Phi\Psi}$  et la distance réticulaire  $d_{\Phi\Psi}$  :

$$\varepsilon_{\Phi\Psi} = \frac{d_{\Phi\Psi} - d_0}{d_0} \quad (1.60)$$

avec  $d_0$  la distance réticulaire des plans  $\{hkl\}$  dans l'échantillon non contraint.

Le tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$  peut ensuite être déterminé en traçant  $d_{\Phi\Psi}$  en fonction de  $\sin^2\Psi$  [81,82]. Cette fonction est linéaire dans le cas de contraintes biaxiales comme c'est le cas ici. En effet Dakhlaoui et al. [80] ont montré que la contrainte  $\sigma_{33}$  selon l'axe (RD) peut être considérée égale à 0. En pratique, les valeurs des éléments du tenseur  $\sigma_{ij}$  sont extraites de la pente et l'ordonnée à l'origine de la fonction  $d_{\Phi\Psi}=f(\sin^2\Psi)$ .

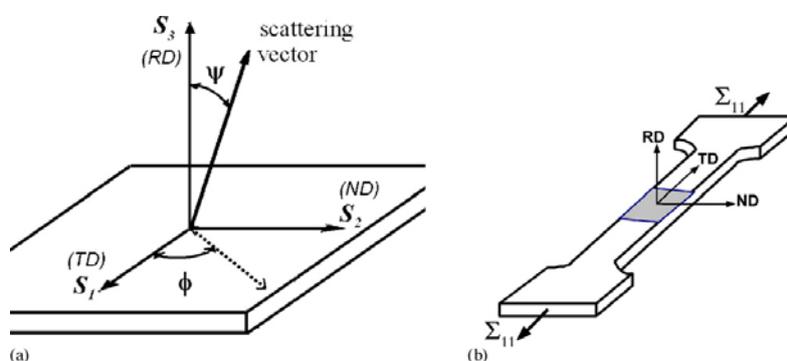


Figure 1.30 : a) Orientation du vecteur de diffusion par rapport à la surface de l'échantillon. b) Schéma de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction « in-situ ».

Comme la DRX permet de sonder chacune des phases, on a accès à la relation entre la contrainte et la déformation pour la ferrite et pour l'austénite. Il est donc possible, par cette méthode, d'obtenir la limite élastique de la ferrite seule. En mesurant la microdureté de la ferrite sur les mêmes échantillons on peut établir une relation entre la limite élastique et la microdureté :

$$R_e = 1.66H_v \quad (1.61)$$

On constate que le rapport entre les deux grandeurs est différent de celui estimé précédemment.

Cette formule et les calculs explicités dans ce chapitre ont été utilisés pour relier les mesures effectués en sonde atomique sur nos aciers aux mesures de dureté Vickers. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 3.

Cette revue de la littérature sur les aciers duplex auténo-ferritiques permet de mettre en évidence les questions auxquelles ce travail doit répondre :

- Etudier l'effet du Mo et du Ni sur la cinétique de la décomposition spinodale et de la phase G dans la ferrite des aciers duplex.
  - Etude de la cinétique des transformations de phases dans la ferrite d'un acier duplex pauvre en Mo et comparaison avec les données de la littérature sur les aciers riches en Mo (chapitre 3).
- Déconvoluer l'effet du Mo et du Ni.
  - Etude d'alliages modèles Fe-Si-Ni, et FeSiNiMo contenant 8% et 10% de Ni (chapitre 3).
- Evaluer la contribution des différents mécanismes de durcissement (solution solide, décomposition spinodale et précipitation de phase G) sur le durcissement de la ferrite.
  - Analyses en sonde atomique et mesures de micro dureté sur la ferrite d'aciers duplex vieillis puis restaurés (chapitre 3).
  - Calculs du durcissement par solution solide et par décomposition spinodale (chapitre 3).
- Expliquer l'absence d'évolution de l'exposant effectif de la cinétique de la phase G, alors que celle-ci est en régime de coalescence.
  - Simulations de la décomposition spinodale et de la précipitation de phase G dans un alliage ternaire ABC en Monte Carlo cinétique (chapitre 4).

## Bibliographie

- [1] S. Novy, Mécanismes de Vieillissement À Très Longue Échéance Des Aciers Inoxydables Austénoferritiques, UFR Sciences et Techniques, 2009.
- [2] Areva, <http://www.areva.com/FR/activites-4893/qu-Estce-Que-Le-Circuit-Primaire-D-Un-Reacteur.html>, n.d.
- [3] I. Alvarez-Armas, S. Degallaix-Moreuil, Les aciers inoxydables duplex, Hermès science publications-Lavoisier, Paris, 2012.
- [4] M.B. Cortie, E.M.L.E.M. Jackson, Metall. Mater. Trans. A 28 (1997) 2477.
- [5] Calphad, <Http://www.calphad.com/iron-Chromium.html>, n.d.
- [6] M. Colombié, Les aciers inoxydables, Dunod, Paris, France, 2007.
- [7] S. Bonnet, J. Bourgoïn, J. Champredonde, D. Guttman, M. Guttman, Mater. Sci. Technol. 6 (1990) 221.
- [8] H.D. Solomon, L.M. Levinson, Acta Metall. 26 (1978) 429.
- [9] A. Trautwein, W. Gysel, Int. Cast Met. J. 6 (1981) 43.
- [10] B. Verhaeghe, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1992.
- [11] H.M. Chung, T.R. Leax, Mater. Sci. Technol. 6 (1990) 249.
- [12] H.D. Newell, Met. Prog. 49 (1946) 977.
- [13] R.M. Fischer, E.J. Dullis, K.G. Carroll, J. Met. 197 (1953) 690.
- [14] R.O. Williams, Trans AIME 212 (1958) 497.
- [15] J.-O. Andersson, B. Sundman, Calphad 11 (1987) 83.
- [16] A.T. Dinsdale, Calphad 15 (1991) 317.
- [17] C. Ying-Yu, L. Jen-Chwen, Y.A. Chang, Calphad 11 (1987) 57.
- [18] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, Scr. Mater. 59 (2008) 1193.
- [19] C. Pareige, Private Communication, n.d.
- [20] M. Hernandez-Moyoral, V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, P. Desgardin, B. Décamps, M.F. Barthe, A. Nordlund, P. Cartemo, A. Idhil, C. Borca, C. Heintze, DELIVERABLE D4.7: Microstructure and Microchemistry Caractérisation of Ion-Irradiated FeCr Alloys (concentration, Dose and Temperature Effect): TEM, PAS, APT and Synchrotron Techniques, GETMAT, n.d.
- [21] W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist, Y. Du, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 35 (2010) 125.
- [22] W. Xiong, P. Hedström, M. Selleby, J. Odqvist, M. Thuvander, Q. Chen, Calphad 35 (2011) 355.

- 
- [23] V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, *J. Nucl. Mater.* 432 (2013) 160.
- [24] M. Bachhav, G. Robert Odette, E.A. Marquis, *Scr. Mater.* 74 (2014) 48.
- [25] I. Mirebeau, M. Hennion, G. Parette, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 687.
- [26] G. Bonny, R.C. Pasianot, L. Malerba, A. Caro, P. Olsson, M.Y. Lavrentiev, *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 268.
- [27] P. Olsson, I.A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius, *J. Nucl. Mater.* 321 (2003) 84.
- [28] L. Malerba, A. Caro, J. Wallenius, *J. Nucl. Mater.* 382 (2008) 112.
- [29] T.P.C. Klaver, R. Drautz, M.W. Finnis, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 094435.
- [30] M.K. Miller, J. Bentley, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 285.
- [31] J.E. Brown, G.D.W. Smith, *Surf. Sci.* 246 (1991) 285.
- [32] F. Danoix, P. Auger, *Mater. Charact.* 44 (2000) 177.
- [33] P. Auger, F. Danoix, A. Menand, S. Bonnet, J. Bourgoïn, M. Guttman, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 301.
- [34] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961) 35.
- [35] C. Wagner, *Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 65 (1961) 581.
- [36] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258.
- [37] J.W. Cahn, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1121.
- [38] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 688.
- [39] J.W. Cahn, *Trans Met Soc AIME* 242 (1968) 166.
- [40] S.R.D. Groot, P. Mazur, *Physics, & 0 more, Non-Equilibrium Thermodynamics*, Dover ed edition, Dover Publications, New York, 2011.
- [41] D. Chandra, L.H. Schwartz, *Metall. Trans.* 2 (1971) 511.
- [42] S.P. Singhal, H. Herman, G. Kostorz, *J. Appl. Crystallogr.* 11 (1978) 572.
- [43] *Phase Transformations in Materials*, New ed., Wiley-VCH, Weinheim; New York; Chichester, 2001.
- [44] H.E. Cook, *Acta Metall.* 18 (1970) 297.
- [45] H.-O. Carmesin, D.W. Heermann, K. Binder, *Z. Für Phys. B Condens. Matter* 65 (1986) 89.
- [46] J.S. Langer, Bar-on M., H.D. Miller, *Phys. Rev. A* 11 (1975) 1417.
- [47] K. Binder, *Rep. Prog. Phys.* 50 (1987) 783.
- [48] R. GrüNe, P. Haasen, *J. Phys. Colloq.* 47 (1986) C2.
- [49] F. Danoix, B. Deconihout, A. Bostel, P. Auger, *Surf. Sci.* 266 (1992) 409.
- [50] F. Zhu, P. Haasen, R. Wagner, *Acta Metall.* 34 (1986) 457.
- [51] C. Pareige, S. Novy, S. Sallet, P. Pareige, *J. Nucl. Mater.* 411 (2011) 90.

- [52] D.A. Huse, Phys. Rev. B 34 (1986) 7845.
- [53] C. Pareige, M. Roussel, S. Novy, V. Kuksenko, P. Olsson, C. Domain, P. Pareige, Acta Mater. 59 (2011) 2404.
- [54] M. Hedin, Sensibilité aux conditions initiales de l'évolution microstructurale de la ferrite d'aciers austeno-ferritiques vieillis dans le domaine 300-400°C, Université de Rouen, 1998.
- [55] F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, Surf. Sci. 266 (1992) 364.
- [56] M. Vrinat, R. Cozar, Y. Meyzaud, Scr. Metall. 20 (1986) 1101.
- [57] M.K. Miller, J. Bentley, S.S. Brenner, J.A. Spitznagel, J. Phys. Colloq. 45 (1984) 6.
- [58] J.M. Vitek, Metall. Trans. A 18 (1987) 154.
- [59] J.J. Shiao, C.H. Tsai, J.J. Kai, J.H. Huang, J. Nucl. Mater. 217 (1994) 269.
- [60] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer, J. Mater. Sci. 32 (1997) 4533.
- [61] J.M. Vitek, S.A. David, D.J. Alexander, J.R. Keiser, R.K. Nanstad, Acta Metall. Mater. 39 (1991) 503.
- [62] G.R. Love, Acta Metall. 12 (1964) 731.
- [63] F. Danoix, Phénomènes de Décomposition de La Ferrite Des Aciers Austénos-Ferritiques, Faculté des sciences de l'université de Rouen, 1991.
- [64] S.L. Li, H.L. Zhang, Y.L. Wang, S.X. Li, K. Zheng, F. Xue, X.T. Wang, Mater. Sci. Eng. A 564 (2013) 85.
- [65] F.H. Hayes, M.G. Hetherington, R.D. Longbottom, Mater. Sci. Technol. 6 (1990) 263.
- [66] P. Hedström, F. Huyan, J. Zhou, S. Wessman, M. Thuvander, J. Odqvist, Mater. Sci. Eng. A 574 (2013) 123.
- [67] N.F. Mott, F.R.N. Nabarro, Report of a Conference on the Strength of Solids, The Physical Society, London, 1948.
- [68] M.Z. Butt, P. Feltham, J. Mater. Sci. 28 (1993) 2557.
- [69] R. Fleischer, Acta Metall. 11 (1963) 203.
- [70] D. Peckner, The Strengthening of Metals, Reinhold Pub. Corp., 1964.
- [71] R. Labusch, Phys. Status Solidi B 41 (1970) 659.
- [72] P. Jax, P. Kratochvil, P. Haasen, Acta Metall. 18 (1970) 237.
- [73] J.W. Cahn, Acta Metall. 11 (1963) 1275.
- [74] A.J. Ardell, Metall. Trans. A 16 (1985) 2131.

- [75] W., Hollomon, J. H. , Maurer, R. and Seitz, F. Shockley, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, John Wiley and Sons, n.d.
- [76] C.X. Huang, W. Hu, G. Yang, Z.F. Zhang, S.D. Wu, Q.Y. Wang, G. Gottstein, Mater. Sci. Eng. A 556 (2012) 638.
- [77] D. Sturm, M. Heilmaier, J.H. Schneibel, P. Jéhanno, B. Skrotzki, H. Saage, Mater. Sci. Eng. A 463 (2007) 107.
- [78] J.M. Rosenberg, H.R. Piehler, Metall. Trans. 2 (1971) 257.
- [79] E.J. Pavlina, C.J. Tyne, J. Mater. Eng. Perform. 17 (2008) 888.
- [80] R. Dakhlaoui, C. Braham, A. Baczmański, Mater. Sci. Eng. A 444 (2007) 6.
- [81] I.C. Noyan, Metall. Trans. A 14 (1983) 1907.
- [82] I.C. Noyan, J.B. Cohen, Mater. Sci. Eng. 75 (1985) 179.



## Chapitre 2 : Techniques expérimentales et méthode de simulation

Ce chapitre présente l'ensemble des techniques expérimentales et de simulation utilisées pendant ce travail de thèse : la microscopie ionique, la sonde atomique 3D, la micro dureté Vickers et les méthodes de simulation Monte Carlo.

Les aciers austéno ferritiques et les alliages modèles étudiés dans ce travail de thèses ont été analysés par sonde atomique tomographique. Cette technique est la seule qui permette d'étudier et de quantifier l'évolution de la décomposition spinodale et de la précipitation des particules de phase G à l'échelle à laquelle se produisent ces transformations. En effet la microscopie électronique en transmission ne permet pas de faire la distinction entre les zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  (MET) en début de cinétique, à cause de la trop faible différence de numéro atomique entre le fer et le chrome et des effets élastiques trop faibles surtout aux premiers stades de la décomposition spinodale. La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) ne permet pas de distinguer les particules de phase G de la spinodale et ne donne pas accès à la mesure de composition directe des phases. Les traitements appliqués pour caractériser ces transformations de phase sont détaillés dans ce chapitre.

Afin d'avoir une vue globale de l'évolution de la ferrite au cours du vieillissement, il est aussi important de mesurer ses propriétés mécaniques. La largeur des plages de ferrites étant de l'ordre de quelques dizaines de microns, très peu d'essais mécaniques sont facilement réalisables à cette échelle. Le plus facile à mettre en œuvre est l'essai de micro dureté Vickers, qui permet de plus une bonne corrélation avec l'évolution de la microstructure de la ferrite. Cet essai nécessite néanmoins quelques précautions afin d'être correctement réalisé. Celles-ci sont discutées dans la suite de ce chapitre.

Les méthodes de simulation Monte Carlo permettent d'étudier, à l'échelle atomique, les transformations de phases contrôlées par la diffusion lacunaire. De ce fait, elles complètent parfaitement les données expérimentales en fournissant des informations que la sonde atomique 3D ne peut pas donner, notamment sur les chemins de diffusion de la lacune et leur influence sur l'évolution cinétique des transformations de phase. Les modèles utilisés pour effectuer nos simulations sont donnés dans la dernière partie de ce chapitre.

# 1. Techniques expérimentales

## 1.1. Microscopie ionique

### 1.1.1. Généralités

La microscopie ionique, inventée il y a plus de 60 ans par Müller [1], permet d'imager la surface d'un échantillon métallique à l'échelle atomique.

Cette technique, dont le principe est illustré *Figure 1.1*, repose sur l'ionisation par effet de champ d'un gaz image présent dans l'enceinte où est placé l'échantillon [2]. La pression du gaz est d'environ  $10^{-3}$  Pa. Le champ électrique nécessaire à ce phénomène est très intense, de l'ordre de 30 à 50  $\text{V.nm}^{-1}$ . Il s'exprime de la manière suivante :

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

avec  $\beta$  facteur de forme généralement compris entre 2 et 8 [3],  $V$  le potentiel électrique appliqué à la pointe et  $R$  le rayon de courbure de la pointe.

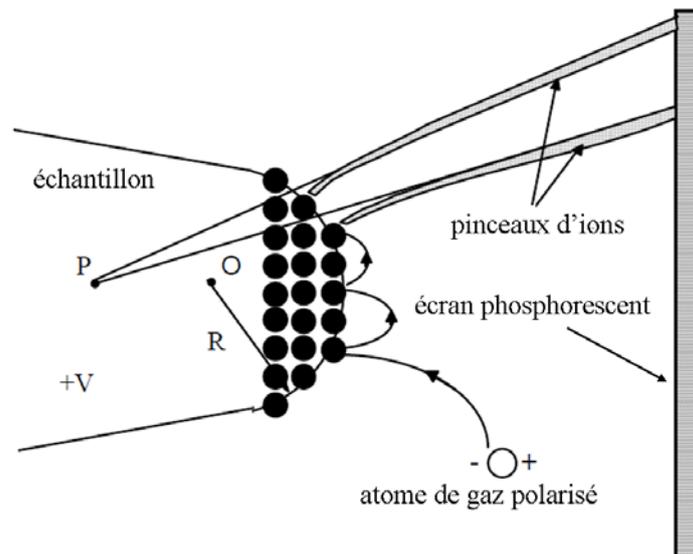


Figure 2.1 : Schéma de principe de la microscopie ionique.

Comme le potentiel électrique appliqué à l'échantillon est compris entre 2 et 11 kV, l'échantillon doit être taillé sous la forme d'une pointe possédant un rayon de courbure inférieur à 100 nm pour atteindre le champ électrique nécessaire à l'ionisation du gaz. Les méthodes de préparations utilisées pour tailler les pointes sont décrites dans l'annexe 1.

Une fois les atomes de gaz ionisés à proximité de la surface de l'échantillon, ils sont ensuite accélérés vers un écran phosphorescent sur lequel ils forment une image agrandie des modulations du champ électrique au voisinage de la surface de l'échantillon. Le choix du gaz image dépend de la nature chimique des atomes composant le matériau à analyser. Il faut qu'il ait un champ d'ionisation inférieur ou peu supérieur au champ d'évaporation du matériau. Par exemple pour un matériau à base de fer qui a un champ d'évaporation de l'ordre de  $33 \text{ V.nm}^{-1}$  [3], on opte pour le néon qui a un champ d'ionisation de  $35 \text{ V.nm}^{-1}$  [4].

En augmentant le potentiel, si le champ électrique au bout de la pointe devient supérieur ou égal au champ d'évaporation des atomes composants l'échantillon, on va alors évaporer les atomes de la surface de la pointe. Cette évaporation couche atomique par couche atomique permet d'examiner le matériau en 3D.

### 1.1.2. Grandissement et résolution des images ioniques

Le grandissement  $G$  est calculé de la manière suivante :

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

avec  $L$  : distance entre le point de projection  $P$  et l'écran (figure 2.1),  $m$  : paramètre de projection définit par  $OP = mR$ . Le point  $P$  correspond au point où se croisent toutes les trajectoires rectilignes des ions. La valeur de  $m$  est souvent comprise entre 0,4 et 0,8. Lorsque  $m=1$  on parle de projection stéréographique, dans notre cas on parle de projection quasi-stéréographique car  $m$  est estimé à 0,5 environ. Le paramètre  $m+1$  est souvent appelé facteur de compression de l'image. Il peut être mesuré par microscopie ionique. Ce point est abordé dans la partie 1.1.3. Le grandissement d'un tel microscope est de l'ordre de  $10^6$ .

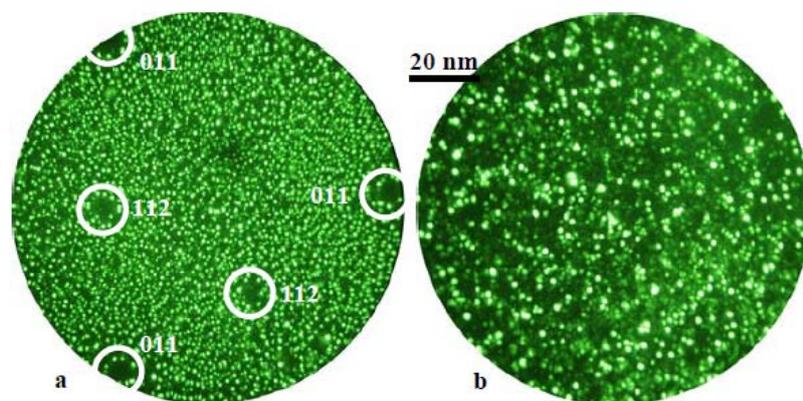
La résolution de l'image ionique dépend essentiellement de la température de l'échantillon, de l'intensité du champ électrique à la surface de l'échantillon et de la nature du gaz image. Diminuer la température de l'échantillon aux alentours de 80K permet d'affiner les pinceaux d'ions, ce qui améliore la résolution de l'image.

### 1.1.3. Contraste de pôle

L'intersection du réseau cristallin de l'échantillon par la forme hémisphérique de la pointe forme des terrasses atomiques à la surface de la pointe. Les atomes en bord de terrasses forment des protubérances avec un rayon de courbure plus faible que celui de la pointe, le champ électrique y est donc plus intense. Sur l'écran cela se traduit par l'apparition de cercles

concentriques, appelés pôles (*Figure 2.2-a*). Chaque pôle est associé à une direction cristallographique de l'échantillon. On a donc accès à la structure cristalline de l'échantillon et à son orientation.

L'indexation des pôles observés permet donc non seulement d'avoir accès à l'orientation cristalline de l'échantillon mais permet également de déterminer le facteur de compression de l'image ionique. Ce facteur est égal au rapport entre l'écart angulaire entre deux directions cristallographiques imposé par la structure cristalline et l'écart angulaire observé sur l'image ionique [5]. Comme précisé ci-dessus,  $m$  est de l'ordre de 0,5 pour la ferrite des aciers duplex. Dans le cas des aciers duplex, l'austénite et la ferrite donnent des images ioniques totalement différentes.



*Figure 2.2 : Images ioniques caractéristiques de la ferrite (a) et de l'austénite (b) des aciers duplex obtenues dans un acier vieilli 100 000h à 323°C [5]. Les pôles sont entourés par les cercles blancs.*

La ferrite (*Figure 2.2-a*) donne une image ionique avec un contraste de pôle marqué alors qu'une image ionique obtenue sur l'austénite (*Figure 2.2-b*) ne présente aucun pôle. L'absence de pôle est généralement attribué à un désordre chimique qui altère la résolution atomique [6].

## 1.2. Sonde atomique 3D

La sonde atomique 3D permet d'identifier la nature chimique des atomes composant le matériau et de reconstruire le volume de matière évaporé pendant l'analyse. Cette technique d'analyse est donc quantitative et destructive.

### 1.2.1. Principe

La sonde atomique tomographique (SAT) [7] dont le schéma de principe est présenté en *Figure 2.3*, est basée sur le couplage entre un microscope ionique et la spectrométrie de

masse à temps de vol. L'échantillon est placé dans une enceinte sous ultra vide ( $P \approx 10^{-8}$  Pa), et refroidi à une température comprise entre 30 et 80K.

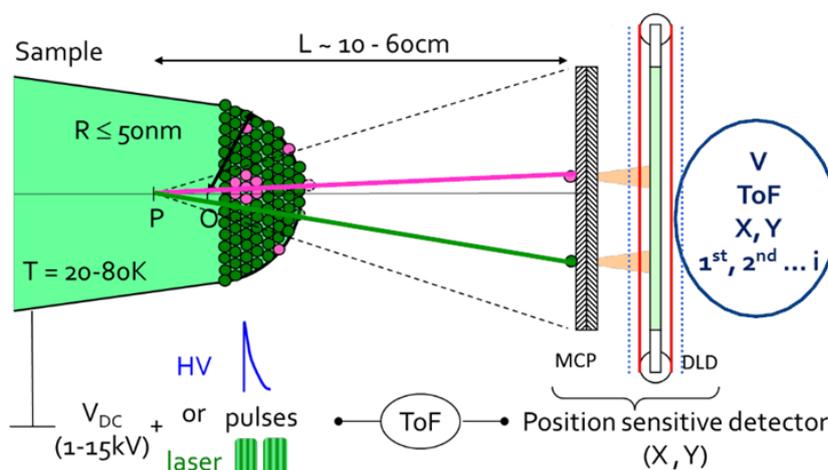


Figure 2.3 : Schéma de principe d'une sonde atomique tomographique.

L'évaporation est assurée par l'application d'un champ électrique continu associé à une impulsion électrique haute tension de quelques nanosecondes pulsée à une fréquence de 30 kHz. Le potentiel au sommet de l'impulsion correspondant à 20% de la valeur du potentiel continu appliqué à la pointe, on parle de fraction d'impulsion de 20%.

Lorsque les conditions d'analyse sont correctes, les ions sont évaporés uniquement sur les impulsions, cela permet de connaître parfaitement l'instant où ils sont évaporés. A chaque impulsion, les compteurs de temps sont ouverts ( $t_0$ ) pendant un temps inférieur au temps séparant deux impulsions. La mesure du temps auquel les ions évaporés impactent le détecteur ( $t_f$ ) permet de mesurer leur temps de vol des ions ( $t_v = t_f - t_0$ ). Ce temps de vol est ensuite relié au rapport masse sur charge  $\frac{m}{n}$  de l'ion évaporé permettant d'identifier sa nature chimique, si l'on admet les deux hypothèses suivantes :

- L'énergie potentielle de l'ion est presque instantanément transformée en énergie cinétique, ce qui permet d'écrire :

$$neV_T = \frac{mv^2}{2} \quad (2.3)$$

avec  $n$  l'état de charge de l'ion.  $V_T$  le potentiel électrique appliqué.  $m$  la masse de l'ion en u.m.a.  $v$  la vitesse de l'ion.

- L'ion évaporé acquiert toute son énergie dans un temps négligeable par rapport à son temps de vol, et donc sa vitesse peut être considérée comme constante. On peut donc écrire :

$$\frac{m}{n} = M = 2eV_T \frac{t_v^2}{69 L^2} \quad (2.4)$$

avec  $t_v$  le temps de vol de l'ion considéré et  $L$  la distance entre la pointe et le détecteur.

Grâce à l'utilisation d'un détecteur sensible à la position, il est possible de reconstruire le volume analysé en 3D. La qualité de la reconstruction dépend de la capacité du détecteur à pouvoir détecter :

- plusieurs impacts en même temps
- deux impacts proches dans le temps
- deux impacts proches dans l'espace

Les sondes atomiques utilisées dans le cadre de ce travail sont toutes équipées d'un détecteur, aDLN [8] (Advanced Delay Line Detector). Ce type de détecteur, qui a été développé au GPM, respecte ces conditions. Il est composé de deux parties. La première est un assemblage de deux galettes de microcanaux disposées en chevrons, elle est notée MCP (micro channel plates) sur la *Figure 2.3*. La deuxième partie est composée de deux bobinages de fils de cuivre. Le principe de ce détecteur est le suivant : Lorsqu'un ion frappe le détecteur il est intercepté par les microcanaux qui vont générer un nuage d'électrons. Ce nuage irradie les bobinages de cuivre et crée un signal électrique qui va circuler jusqu'aux quatre extrémités, deux pour le premier bobinage et deux pour le second. On récupère ainsi quatre temps de propagation qui permettent de définir les coordonnées de l'impact sur le détecteur.

### 1.2.2. Rendement de détection et résolution spatiale

Le rendement de détection noté  $Q$  est surtout lié à la surface ouverte de la première galette de microcanaux utilisée pour détecter les ions et aux différentes parties situées en amont du détecteur. La surface ouverte des galettes de microcanaux est égale à 60% de la surface totale de la galette. La sonde atomique utilisée lors de cette thèse possède des grilles placées à l'entrée du réflectron (voir partie 1.2.4) et avant le détecteur. La transparence de ces grilles étant limitée, elles dégradent le rendement de détection. Selon la transparence des grilles utilisée, le rendement varie donc de 43% à 50%. Cela n'affecte pas les concentrations mesurées car la détection ou non détection d'un ion est indépendante de sa nature chimique.

La résolution spatiale de la sonde atomique est liée au processus de l'émission par effet de champ. On doit cependant distinguer la résolution latérale et la résolution en profondeur.

La résolution spatiale en profondeur est de l'ordre de la distance réticulaire. Sur une reconstruction 3D, il est donc possible de distinguer les plans atomiques de familles de plans de faible indice de Miller dont la normale est peu désorientée par rapport à l'axe d'analyse comme le montre la *Figure 2.4* Cette excellente résolution en profondeur provient du fait que

le champ électrique, dans le cas d'un matériau conducteur, ne pénètre que sur une couche atomique. Ceci permet l'évaporation couche atomique par couche atomique de la pointe.

La résolution latérale qui correspond à la résolution dans le plan perpendiculaire à la direction d'analyse est de quelques Angströms. Cette résolution moins bonne est due à la physique de l'émission par effet de champ. En effet lorsqu'un atome est ionisé et quitte la surface de la pointe, son évaporation est influencée par les atomes voisins et l'agitation thermique. Ceci peut modifier sensiblement la trajectoire de l'ion mais aussi la position du site d'ionisation de quelques Angströms. Cette résolution altérée ne permet donc pas de reconstruire le cristal. C'est en raison de cette plus faible résolution spatiale latérale que des plans atomiques dont la normale est trop désorientée par rapport à l'axe de la pointe ne peuvent être résolus.

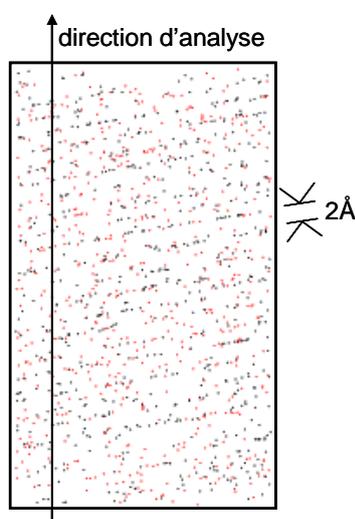


Figure 2.4 : Acier duplex non vieilli. Analyse suivant la direction  $[110]$ . Chaque point représente un atome.  $V=3 \times 3 \times 5 \text{ nm}^3$ .

### 1.2.3. Reconstruction 3D et paramètres de reconstruction

La sonde atomique étant un microscope à projection, la position des atomes à la surface de l'échantillon peut être déduite de la position de l'impact de l'ion sur le détecteur par projection inverse. La troisième dimension, suivant l'axe de la pointe, est déduite de la séquence d'évaporation puisque la profondeur est incrémentée à chaque ion détecté.

Le calcul par projection inverse de la position des atomes dans l'échantillon nécessite la connaissance du grandissement  $G$  (équation (2.2)), c'est-à-dire du rayon de courbure de la pointe  $R$  et du facteur de compression  $(m+1)$ . Le rayon de courbure de la pointe n'est pas connu, par contre le potentiel appliqué à la pointe est lui parfaitement connu. Ces deux grandeurs sont reliées entre elles par le paramètre  $E\beta$  (équation (2.1)). La profondeur analysée

quant à elle dépend du nombre d'atomes évaporés et donc indirectement du rendement. Les paramètres de reconstruction sont donc  $E\beta$ ,  $(m+1)$  et  $Q$ .

$Q$  est connu,  $(m+1)$  également (voir partie 1.1.). Il reste à déterminer  $E\beta$ . La valeur de  $E\beta$  est ajustée grâce à la visualisation de plans atomiques dans le volume 3D. En effet, la direction cristallographique étant connue, la distance entre plans également. Le bon paramètre  $E\beta$  sera celui qui permettra d'obtenir la bonne distance réticulaire. Pour les aciers duplex on obtient :  $E\beta = 24 \text{ V.Å}^{-1}$  avec une valeur de  $m+1 = 1,5$  et une valeur de rendement de 43% ou de 50% selon la configuration de la sonde au moment de l'analyse.

Pour de plus amples informations sur les méthodes de reconstruction, consulter les références [9–11].

### 1.2.4. Résolution en masse et mesure de composition

Les données collectées pendant une analyse de sonde atomique peuvent être représentées sous la forme d'un spectre de masse ( *Figure 2.5*), qui présente le nombre d'atomes détectés en fonction de leur rapport masse/charge exprimé en u.m.a. Le spectre de masse permet donc de connaître la composition du matériau analysé en calculant la concentration des éléments qui le composent. La concentration  $C$  d'un élément est simplement le rapport entre le nombre d'atomes de cet élément sur le nombre d'atomes total. La concentration d'un élément s'accompagne d'une incertitude  $\Delta C$  liée à une incertitude statistique. Elle dépend de la taille de l'échantillon c'est-à-dire du nombre  $N$  d'atomes considérés pour le calcul. Elle est donnée par l'expression (2.5).

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

Dans la suite nous allons voir que la composition que l'on mesure est conditionnée par la résolution en masse de l'instrument et la prise en compte des recouvrements isotopiques.

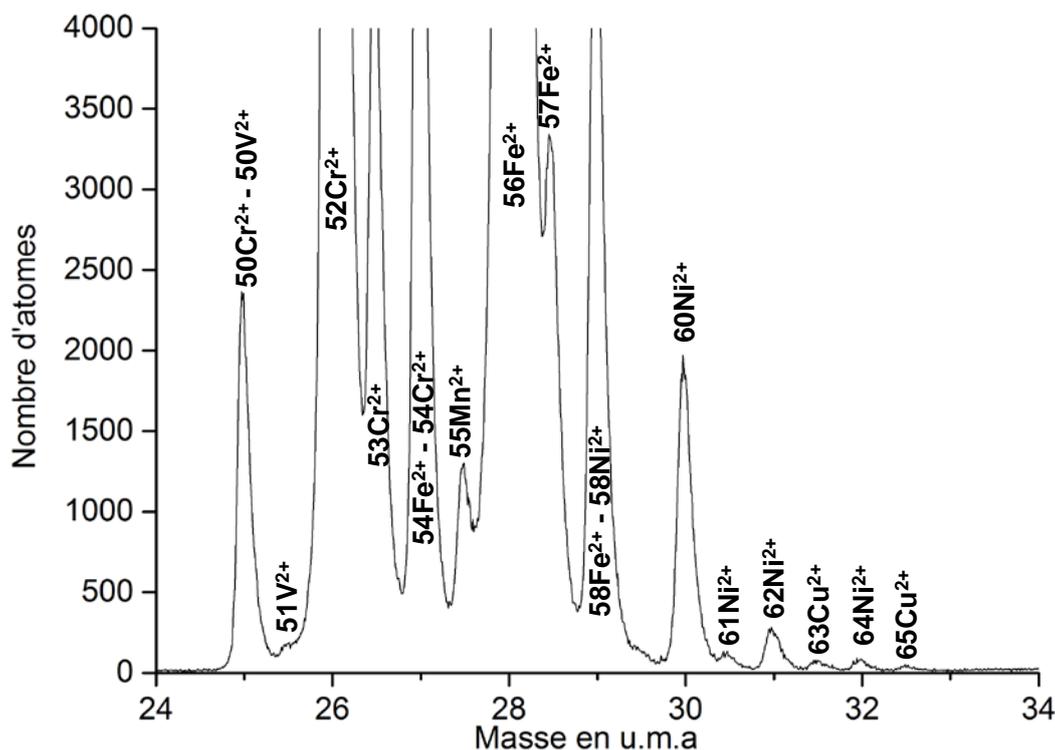


Figure 2.5 : Spectre de masse obtenu lors de l'analyse d'un acier duplex non vieilli.

#### Résolution en masse :

La résolution en masse caractérise la capacité d'une sonde atomique à résoudre deux pics voisins sur le spectre de masse. Elle est définie par le quotient entre le rapport  $M=m/n$  et la largeur du pic correspondant à 50%, 10% et 1% de sa hauteur [12]. La sonde atomique que

nous avons utilisée a pour résolution en masse  $\frac{M}{\Delta M_{50\%}}=200$ ,  $\frac{M}{\Delta M_{10\%}}=90$  et  $\frac{M}{\Delta M_{1\%}}=30$ .

La principale source de dégradation de la résolution en masse est le déficit en énergie des ions. L'énergie que possède l'ion lors de son évaporation est liée à la valeur du champ électrique auquel il s'évapore. Ce champ électrique est, comme nous l'avons vu précédemment, issu de l'addition d'un potentiel électrique continu et d'un potentiel impulsionnel. La Figure 2.6 illustre la forme du potentiel impulsionnel appliqué à la pointe. Il existe une probabilité non nulle que les atomes soient évaporés à une valeur de potentiel plus faible que le potentiel au sommet de l'impulsion. Les ions qui se seront évaporés au sommet de l'impulsion auront une énergie plus importante que les ions de même nature qui ne se seront pas évaporés au sommet de l'impulsion. Ces derniers auront donc un déficit en énergie, ce qui implique que leur temps de vol sera plus long. Sur le spectre de masse ce phénomène se traduit par un élargissement des pics.

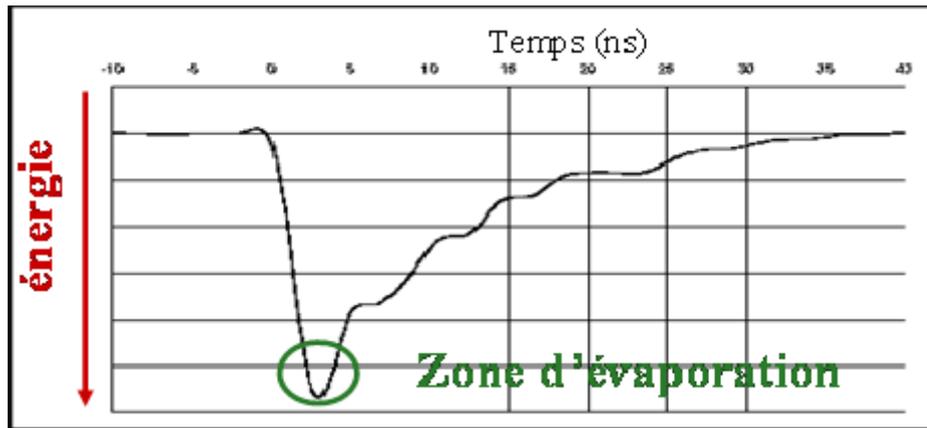


Figure 2.6 : Forme de l'impulsion électrique appliquée à la pointe.

Pour compenser ce déficit en énergie, la sonde atomique utilisée est équipée d'une lentille électrostatique, appelée aussi réflectron. Ce dispositif mis au point au GPM [13] compense le déficit en énergie des ions par une diminution de leur longueur de vol. Le schéma de principe du réflectron est donné en Figure 2.7. Les ions évaporés au sommet de l'impulsion, qui sont les plus énergétiques (cas 3 sur la Figure 2.7), parcourent une plus longue distance dans le réflectron que les ions qui ne se sont pas évaporés sur le sommet de l'impulsion (cas 1 et 2). Si le potentiel  $V_{ref}$  du réflectron est correctement réglé, tous les ions correspondant au même isotope vont avoir un temps de vol identique.

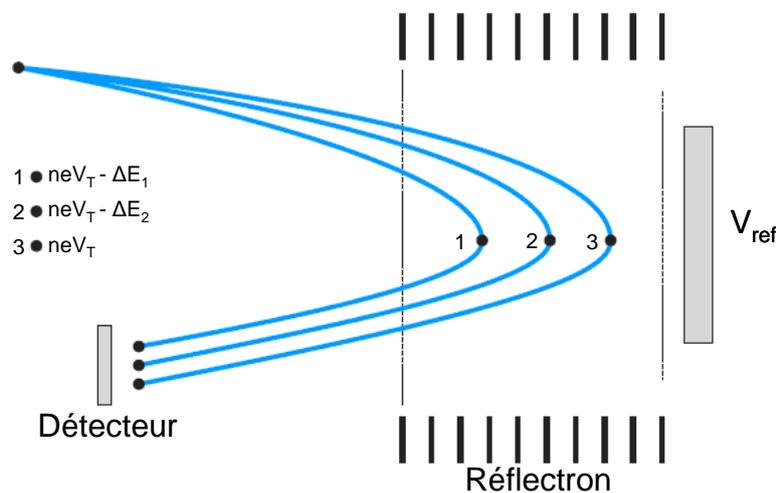


Figure 2.7 : Schéma de principe d'un réflectron.

Recouvrement isotopique :

Il est possible que plusieurs éléments aient des isotopes avec des rapports  $m/n$  identiques : on parle de recouvrement isotopique. Par exemple, sur le spectre de masse présenté en Figure 2.5, c'est le cas pour les ions  $^{54}\text{Fe}^{2+}$  et  $^{54}\text{Cr}^{2+}$  ou pour les ions  $^{58}\text{Fe}^{2+}$  et  $^{58}\text{Ni}^{2+}$ . Pour corriger le recouvrement isotopique, il faut déterminer la proportion de chaque élément dans le pic

considéré. Celle-ci peut être estimée grâce à l'abondance naturelle des isotopes des espèces concernées par le recouvrement isotopique. Par exemple, considérons le cas du pic à 27 u.m.a sur la *Figure 2.5* qui est composé d'ions  $54\text{Fe}^{2+}$  et  $54\text{Cr}^{2+}$ . Le nombre d'atomes de fer  $N_{\text{Fe}}^{28-28,5}$  contenus dans les pics à 28 u.m.a et 28,5 u.m.a étant connu, le nombre d'atome de fer contenu dans le pic à 27 u.m.a est donné par  $N_{\text{Fe}}^{27} = \frac{5,8N_{\text{Fe}}^{28-28,5}}{93,9}$ . Le nombre d'atomes de chrome est ensuite calculé en soustrayant le nombre d'atomes de fer contenu dans le pic à 27 u.m.a au nombre d'atomes total contenu dans ce pic.

Ce traitement est systématiquement appliqué à tous les pics présentant un recouvrement isotopique.

### 1.2.5. Artefacts

Certains phénomènes qui interviennent pendant une analyse en sonde atomique peuvent fausser la reconstruction et la mesure de composition. Dans notre cas nous allons nous intéresser à deux d'entre eux qui sont l'évaporation préférentielle et le grandissement local.

#### Evaporation préférentielle :

L'évaporation préférentielle peut se produire lorsque les éléments chimiques composant le matériau analysé n'ont pas le même champ d'évaporation. C'est le cas des alliages fer-chrome puisque le fer a un champ d'évaporation égal à  $33 \text{ V.nm}^{-1}$  ce qui est plus grand que celui du chrome qui est de  $29 \text{ V.nm}^{-1}$ .

L'évaporation préférentielle d'une espèce A par rapport à une espèce B est illustrée par la *Figure 2.8-b*, où l'espèce A s'évapore au potentiel continu alors que l'espèce B s'évapore sur l'impulsion. Une partie des atomes A ne sera donc pas détectée, biaisant ainsi la composition mesurée. L'évaporation des atomes étant conditionnée par le couple (potentiel électrique, température), il est possible d'atténuer le phénomène d'évaporation préférentielle en jouant sur ces paramètres d'analyse.

Si l'on augmente la fraction d'impulsion, diminuant ainsi la part du potentiel continu au potentiel total appliqué à la pointe, on peut empêcher que l'espèce ayant un champ d'évaporation le plus faible s'évapore au potentiel continu. De même, baisser la température induit une réduction de l'écart de champ d'évaporation entre les espèces. Les conditions optimales d'analyse sont illustrées par la *Figure 2.8-a*.

Dans notre cas, pour le système fer-chrome, une température d'analyse de 40K et une fraction d'impulsion de 20% permettent de contrer l'évaporation préférentielle du chrome.

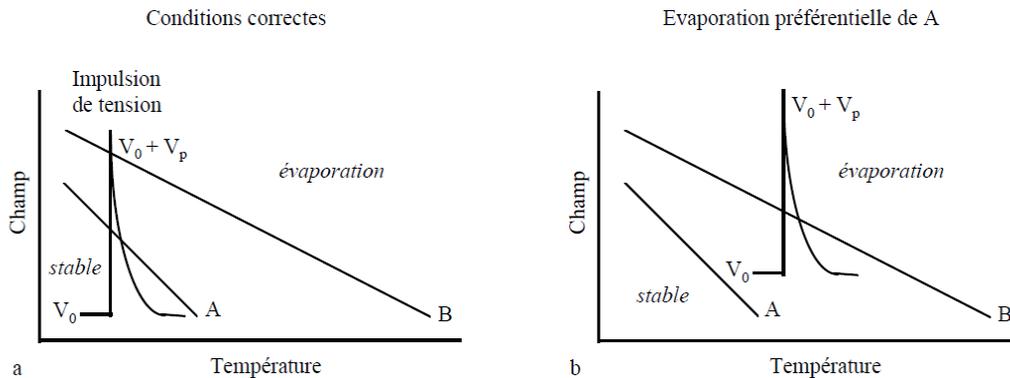


Figure 2.8 : Influence du champ électrique et de la température sur l'évaporation de deux espèces A et B. (a) Les atomes A et B sont évaporés sur l'impulsion (condition d'analyse correct). (b) L'espèce A est évaporé au potentiel continu, elle ne sera pas détectée (évaporation préférentielle de A).

### Grandissement local :

L'effet de grandissement local, aussi appelé effet de loupe, est observé lorsqu'une phase précipitée a un champ d'évaporation différent de la matrice environnante. Cet effet est schématisé sur la Figure 2.9. Lorsque le précipité a un champ d'évaporation plus faible que la matrice, le rayon de courbure en surface va être localement plus grand. Ceci va avoir pour conséquence de focaliser les trajectoires des ions, créant ainsi une zone de surdensité sur le détecteur à l'endroit où se situe le précipité. A l'inverse, lorsque le précipité a un champ d'évaporation plus grand que celui de la matrice, le rayon de courbure local est plus faible, les trajectoires des ions sont ainsi défocalisées. Dans ce cas une sous-densité est observée sur le détecteur à l'endroit où se situe le précipité. Cet artefact peut engendrer, s'il est suffisamment important, des biais dans les mesures de compositions et sur la taille des précipités dans le plan du détecteur. En revanche le grandissement local ne va pas affecter la taille des amas dans le sens de l'analyse. Un modèle a été développé par F. Vurpillot [14,15] afin de quantifier les conséquences de l'effet de loupe sur les analyses en sonde atomique tomographique.

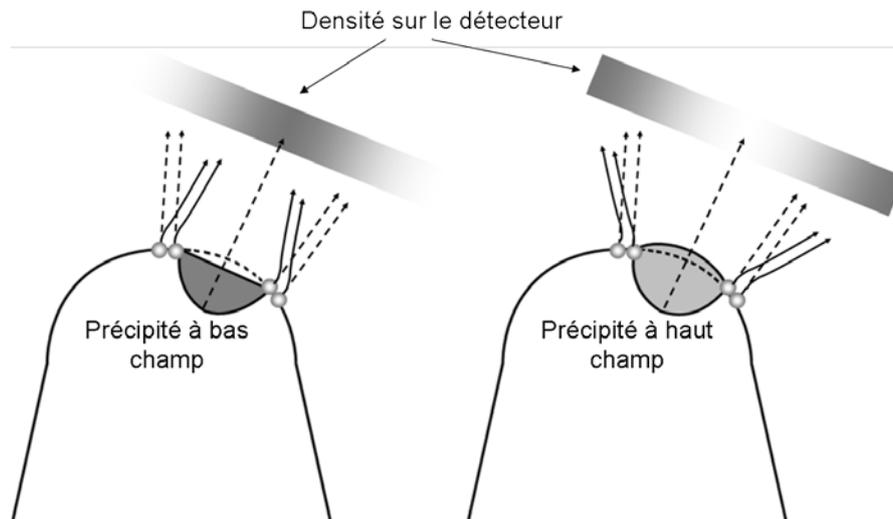


Figure 2.9 : Schéma montrant les aberrations de trajectoires dues au différence de champ d'évaporation entre un précipité et la matrice. Les traits pointillés symbolisent les trajectoires non biaisées des ions et les traits pleins symbolisent les trajectoires réelles des ions.

Ce phénomène a été observé pour des précipités de chrome par Novy et al. dans des alliages modèles Fe-20%Cr vieilli à 500°C [16]. Qu'en est-il pour les domaines riches en chrome engendrés par la décomposition spinodale ? Pour répondre à cette question, on peut comparer la densité d'atomes sur le détecteur à la concentration en atomes de chrome. Cette comparaison est présentée sur la Figure 2.10. Les profils ont été tracés en déplaçant une boîte de  $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$  par pas de 0,1 nm le long de la direction d'analyse. On observe une corrélation entre la variation de densité et celle de la concentration en chrome, il y a donc un effet de grandissement local dû à la décomposition spinodale. Cependant le rapport de densité entre les zones les plus denses et les zones les moins denses n'est que de 1,4 ce qui est faible et ne doit pas induire de déformation. En effet, dans les alliages Fe-20%Cr il a été montré que les précipités présentant une surdensité inférieure à 2 ne voient ni leur forme ni leur composition affectées par l'effet de loupe [17].

La phase G n'est pas non plus affectée par les effets de grandissements locaux puisque les éléments qui la composent ont des champs d'évaporation proche du fer ;  $35 \text{ V.nm}^{-1}$  pour le nickel et  $33 \text{ V.nm}^{-1}$  pour le silicium. Pour le confirmer, la Figure 2.11 compare le profil de densité au profil de concentration du nickel+silicium (représentatif de la phase G). Une surdensité de 1,35 au centre du précipité est observée. Cette valeur est légèrement plus faible que celle observée dans le cas de la décomposition spinodale. Elle ne peut induire un effet de grandissement local sur la forme et sur la composition.

Cet effet sera donc négligé pour le traitement des analyses de sonde atomiques présentées dans ce manuscrit.

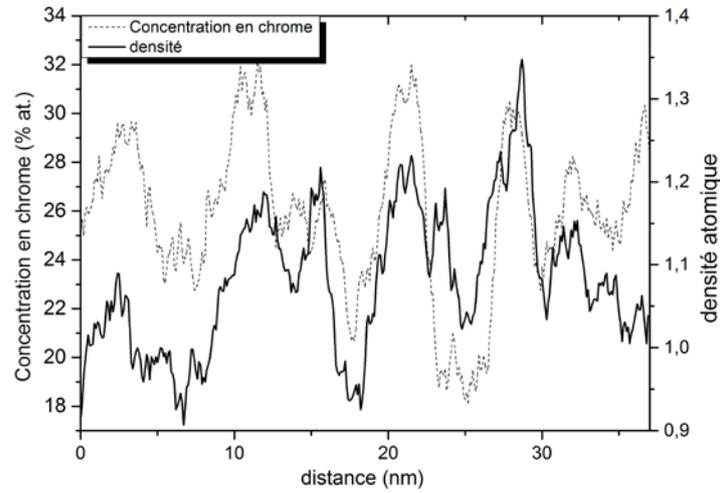


Figure 2.10 : Profil de densité atomique sur le détecteur comparé au profil de concentration en chrome pour un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C.

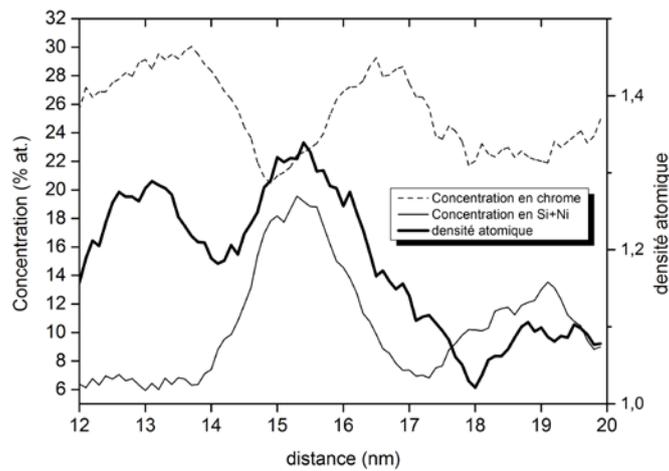


Figure 2.11 : Profil de densité atomique sur le détecteur comparé au profil de concentration en nickel+silicium pour un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C.

### 1.2.6. Caractérisation des phases

Outre la composition globale de l'échantillon, de nombreuses données peuvent être extraites d'une analyse en sonde atomique tomographique : la composition des phases, la fraction volumique de phase, la taille et la densité d'amas ou encore la longueur d'onde de décomposition. Il y a donc deux types d'informations, celles liées à la chimie des phases et celles liées à leur morphologie. Dans la suite nous allons détailler les procédures utilisées pour obtenir ces informations pour la décomposition spinodale d'une part et pour la phase G d'autre part.

## a) Décomposition spinodale

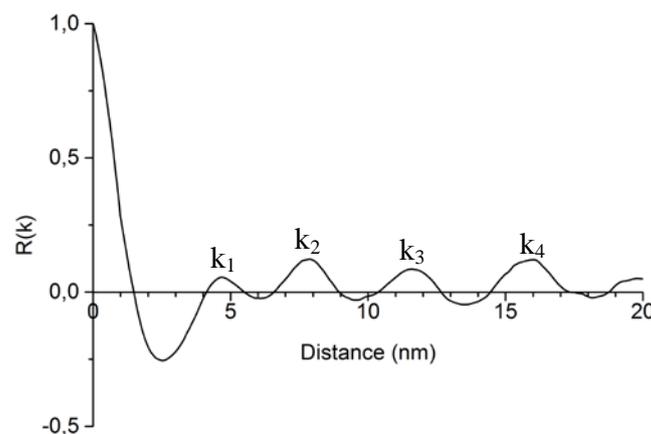
Longueur d'onde de décomposition :

La décomposition spinodale est généralement caractérisée par la longueur d'onde moyenne de décomposition. Cette longueur d'onde peut être déterminée par plusieurs méthodes. Ici nous allons décrire seulement deux d'entre elles que sont le profil d'auto corrélation 1D,  $R(k)$  [18] calculé sur le chrome et la fonction d'auto corrélation 3D,  $g(r)$ .

L'expression de  $R(k)$  est donnée par :

$$R(k) = \frac{\sum_{i=1}^{n-k} (C_i - C_0)(C_{i+k} - C_0)}{\sum_{i=1}^n (C_i - C_0)^2} \quad (2.6)$$

où  $R(k)$  est la corrélation qui existe entre le profil de concentration en Cr en position initiale et le profil en  $k^{\text{ième}}$  position (déplacé de  $k \times 0,01$  nm),  $C_i$  est la concentration en chrome du bloc d'échantillonnage  $i$ ,  $C_{i+k}$  est la concentration en chrome du bloc d'échantillonnage  $i+k$ ,  $n$  est le nombre de blocs et  $C_0$  est la concentration moyenne de chrome dans l'échantillon. Un exemple de profil d'auto corrélation est donné *Figure 2.12*. La position du premier maximum et l'écart entre les maximas  $k_i$  permet de calculer les longueurs d'onde  $\lambda_i = k_i - k_{i-1}$  présentes dans le système [19]. Une longueur d'onde moyenne de décomposition  $\lambda$  est ensuite calculée à partir des longueurs d'onde  $\lambda_i$ . L'incertitude  $\Delta\lambda$  sur cette longueur d'onde moyenne correspond à deux fois l'écart type sur les valeurs de  $\lambda_i$ .



*Figure 2.12 : Profil d'auto corrélation du chrome d'un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C.*

Paramètres utilisés pour cette étude :

- Taille du bloc d'échantillonnage :  $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$
- Pas de déplacement du bloc : 0,1 nm

La fonction d'auto corrélation 3D  $g(\mathbf{r})$  est donnée par :

$$g(\mathbf{r}) = \left\langle \frac{1}{N(\mathbf{r})} \sum_{j=1}^{N(\mathbf{r})} [\sigma(\mathbf{r}_i) - \bar{\sigma}] [\sigma(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) - \bar{\sigma}] \right\rangle \quad (2.7)$$

où  $\sigma(\mathbf{r}_i)$  vaut 0 ou 1 selon la nature de l'atome situé à la position  $\mathbf{r}_i$ ,  $N(\mathbf{r})$  est le nombre possible de vecteurs  $\mathbf{r}_j$  pour une certaine distance du site  $\mathbf{r}_i$  et  $\bar{\sigma}$  est la valeur moyenne des  $\sigma(\mathbf{r}_i)$ . La fonction d'auto corrélation est normalisée de sorte que  $g(0)$  soit toujours égal à 1. La valeur de la longueur d'onde moyenne de décomposition est donnée par le premier maximum de la courbe de  $g(\mathbf{r})$ , alors que le premier 0 de cette fonction nous renseigne sur la largeur moyenne des zones  $\alpha'$ .

Fonction de distribution radiale des atomes de chrome :

L'état d'avancement de la décomposition spinodale peut être caractérisé par la composition chimique de l'environnement des atomes de chrome. Cette composition est déterminée en utilisant la fonction de distribution radiale (FDR) [20,21] qui est calculée avec l'expression suivante :

$$\text{FDR}(r) = \frac{C_X(r)}{C_0} \quad (2.8)$$

avec  $C_X(r)$  : concentration de l'élément X dans une couronne à une distance  $r$  de l'atome sélectionné. Cette distance est incrémentée d'un pas  $\Delta r$ .  $C_0$  : concentration moyenne de l'élément X.

La FDR représente donc le profil radial en concentration d'un élément autour des atomes d'un élément donné.

Paramètres utilisés pour cette étude :

- $\Delta r = 0,2 \text{ nm}$
- Rayon maximal de la couronne : 10 nm

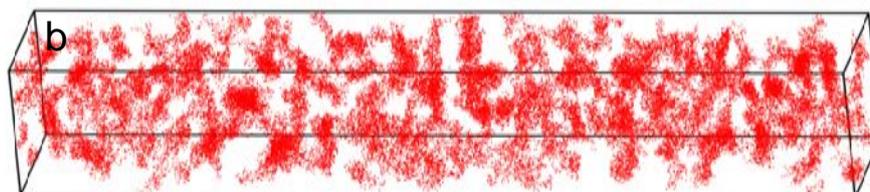
Composition des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  :

Le calcul de composition des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  nécessite en premier lieu de les distinguer l'une de l'autre et de la phase G. Ce processus est délicat puisque par définition les zones engendrées par la décomposition spinodale présentent des interfaces diffuses ce qui les rend difficiles à séparer par des seuils de composition.

Une méthode a été proposée par Zhou et al. [22] pour définir un critère de validation dans le choix du seuil de concentration. Cette méthode consiste à évaluer le nombre N de zones  $\alpha$  ou  $\alpha'$  dans un volume V donné compte tenu de la longueur d'onde de décomposition  $\lambda$ .

$$N = \frac{V}{\lambda^3} \quad (2.9)$$

a



$$V=13 \times 13 \times 80 \text{ nm}^3$$

Figure 2.13 : Répartition des atomes de chrome ; a) dans la ferrite d'un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C. b) dans les zones  $\alpha'$  ( $X_{Cr} > 32\%$ ).

Le seuil de concentration est donc choisi pour que le nombre de zones isolées corresponde au nombre  $N$  calculé. La Figure 2.13 montre l'application de cette méthode sur un volume de SAT obtenu sur un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C. Dans cet exemple  $N=170$  et le seuil en concentration en chrome est de 32%at. Une fois les zones  $\alpha$  ou  $\alpha'$  isolées du reste du volume, il est possible de calculer leur composition. Celle-ci est déterminée en calculant la FDR (équation (2.8)) dans ces zones. L'élément choisi pour tracer la FDR sera le fer pour  $\alpha$  et le chrome pour  $\alpha'$ . La composition des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  est calculée en ne prenant en compte que les premiers angströms de ce profil. Les profils présentés en Figure 2.14 ont été calculés en prenant un pas  $\Delta r = 0,2 \text{ nm}$ . Cette figure illustre l'effet du seuil de concentration sur la FDR. Le seuil de 32% est celui qui donne le nombre de zones  $\alpha'$  correspondant au critère proposé par Zhou et al. pour cet état de vieillissement (Figure 2.15-b). Si le seuil choisi est plus faible, 26% dans cet exemple, les zones  $\alpha'$  sélectionnées sont convoluées avec les zones environnantes ( $\alpha$  et phase G) moins riches en chrome (Figure 2.15-a). La composition est dans ce cas sous-évaluée. A l'inverse si le seuil est trop élevé, les zones sélectionnées seront seulement les plus riches en chrome, qui ne représentent pas l'ensemble des zones  $\alpha'$  (Figure 2.15-c). Il n'est donc clairement pas possible de définir de manière unique la composition des zones  $\alpha$  ou  $\alpha'$ . Cela montre qu'il est essentiel d'utiliser une procédure normalisée pour étudier les cinétiques et donc l'évolution du champ de concentration en Cr. Nous avons donc choisi d'utiliser la FDR avec les critères proposés par Zhou et al. pour mesurer la composition de ces zones.

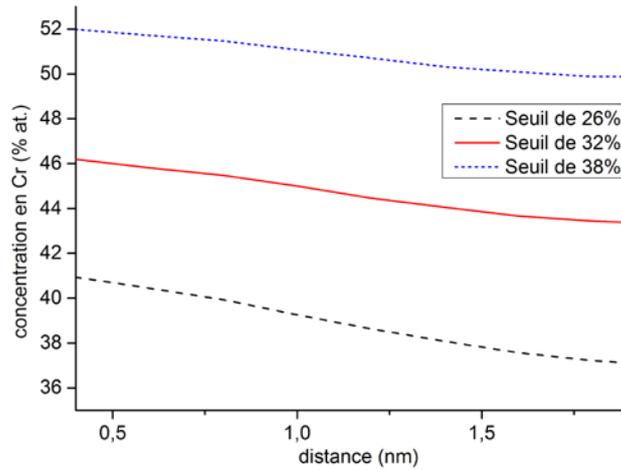


Figure 2.14 : FDR du chrome pour différent seuil sur les zones alpha' de la ferrite d'un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C.

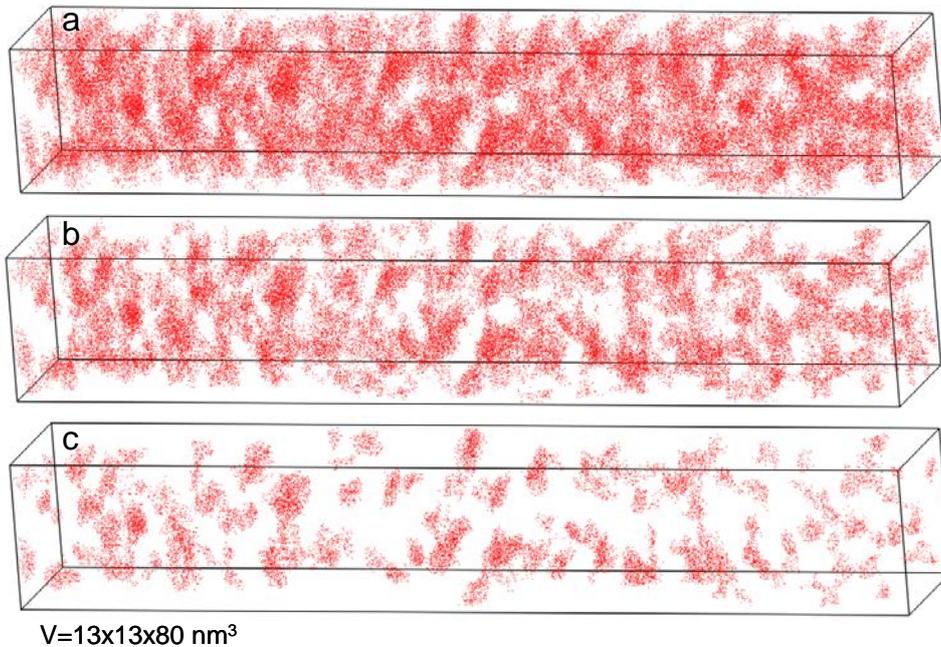


Figure 2.15 : Zones alpha' pour différents seuil de concentration pour un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C. a)  $X_{Cr} > 26\%$ . b)  $X_{Cr} > 32\%$ . c)  $X_{Cr} > 38\%$ .

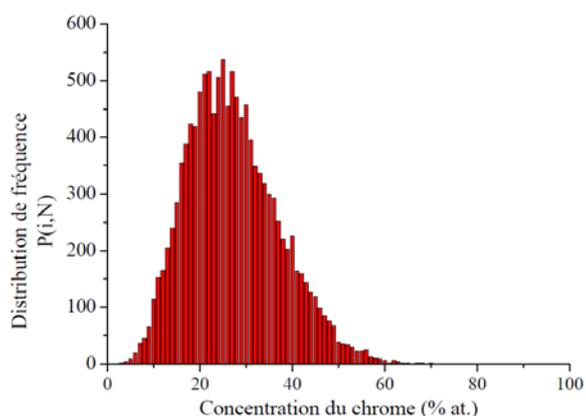
Amplitude des fluctuations :

Sur un profil de concentration du chrome, la décomposition spinodale va se caractériser par l'alternance de minima  $C_{Cr}^{\alpha}$  correspondant aux zones  $\alpha$  et de maxima  $C_{Cr}^{\alpha'}$  correspondant aux zones  $\alpha'$ . La différence de concentration  $A = C_{Cr}^{\alpha'} - C_{Cr}^{\alpha}$  est appelée amplitude des fluctuations. Cette amplitude est un autre moyen pour suivre l'avancement de la décomposition spinodale. Pour obtenir cette amplitude, il faut donc mesurer la concentration

en chrome dans les domaines  $\alpha$  et  $\alpha'$ . Ces concentrations peuvent être mesurées avec deux méthodes :

- La méthode proposée par Zhou et al. déjà décrite ci-dessus
- Par le calcul de la distribution de fréquence de la concentration du chrome détaillée ci-après.

La distribution en fréquence de la concentration du chrome [23], est établie en découpant le volume en cube contenant généralement 100 atomes. La concentration en chrome est ensuite calculée dans chacun de ces cubes. Le nombre  $n_i$  de cubes ayant une concentration  $C_i$  en chrome est représentatif d'une classe de composition donnée. L'ensemble des classes de composition peut être représenté sous la forme d'un histogramme dont un exemple est donné *Figure 2.16*. Sur cet histogramme, les valeurs en concentration des classes extrêmes représentent la concentration en chrome minimale des zones  $\alpha$  et la concentration en chrome maximale des zones  $\alpha'$  (les classes contenant moins de 5 évènements sont ajoutées à la classe voisine). On peut donc ici accéder à l'amplitude maximale des fluctuations.



*Figure 2.16 : Distribution de fréquence de concentration du chrome dans la ferrite d'un acier duplex vieilli 100 000h à 323°C [5].*

On peut aussi calculer l'amplitude des fluctuations de concentration en chrome sans calculer directement des compositions des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$ . En effet Zhou et al. [22] ont montré que cette amplitude peut être calculée à partir de la valeur de la FDR (équation (2.8)) à 0 si l'on considère que la décomposition spinodale peut être décrite par une sinusoïde. La relation entre FDR(0) et l'amplitude  $2A$  des fluctuations est :

$$2A = 2C_0 \sqrt{2(\text{FDR}(0) - 1)} \quad (2.10)$$

Paramètre V :

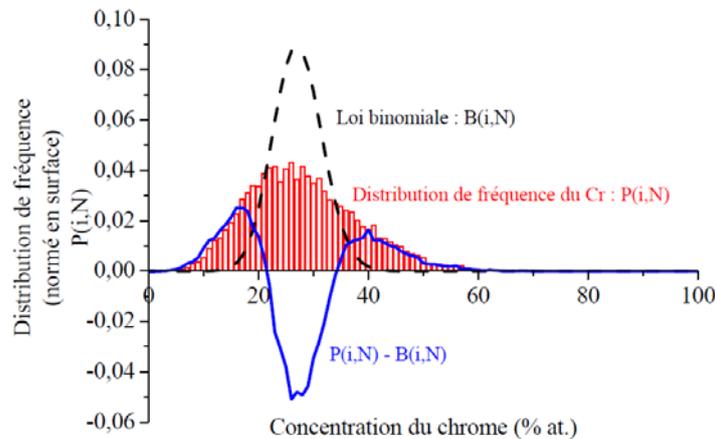
L'histogramme présenté en *Figure 2.16* permet aussi de calculer un autre paramètre caractérisant l'évolution de la décomposition spinodale, le paramètre V [23,24]. Ce paramètre est une mesure statistique de l'écart existant entre la distribution de fréquence expérimentale et la distribution aléatoire centrée sur la composition nominale de l'alliage de chrome. Cette dernière peut être modélisée par une loi binomiale  $B(i,N)$  centrée sur la concentration moyenne  $C_0$  de la ferrite. Le paramètre V est donc calculé de la manière suivante :

$$V = \sum_{i=0}^N |P(i,N) - B(i,N)| \quad (2.11)$$

avec N le nombre d'atomes total par blocs.

Les distributions  $P(i,N)$  et  $B(i,N)$  sont normées afin de s'affranchir du nombre total d'évènements (nombre de sites testés). La valeur du paramètre V est comprise entre 0 (distributions superposées) et 2 (distributions complètement séparées).

Une représentation graphique du paramètre V est donnée en *Figure 2.17*. Dans cet exemple  $V=0,78$ .



*Figure 2.17 : Illustration du calcul du paramètre V pour un acier duplex vieilli 100 000h à 323°C [5].*

Paramètre utilisé pour cette étude :

➤ N = 100

Méthode statistique pour détecter le début de la décomposition :

Dans les cas où la décomposition spinodale n'est pas très avancée, et se résume à des fluctuations de concentrations de faibles amplitudes, le paramètre V n'est pas assez sensible pour quantifier ces fluctuations. Pour pouvoir caractériser ces états de décomposition

Thuvander et al. [25] ont proposé d'utiliser l'erreur type  $s^2$  de la distribution de fréquence de concentration d'un élément et de la comparer à l'écart type  $\sigma^2$  de la distribution binomiale correspondante pour caractériser sa répartition au sein d'un volume. L'expression de l'erreur type est la suivante :

$$s^2 = \frac{1}{n_b - 1} \sum_{i=1}^{n_b} (c_i - c_0)^2 \quad (2.12)$$

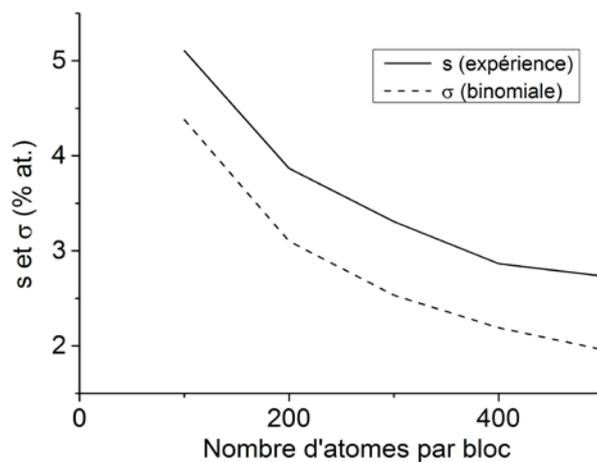
avec  $n_b$  le nombre de blocs,  $c_i$  est la concentration de l'élément dans le bloc  $i$  et  $c_0$  est la concentration moyenne de l'élément dans le volume.

L'écart type de la distribution binomiale se calcule de la façon suivante :

$$\sigma^2 = \frac{c_0(1 - c_0)}{N} \quad (2.13)$$

avec  $N$  le nombre d'atomes par blocs.

On calcul  $s^2$  et  $\sigma^2$  pour plusieurs valeurs de  $N_b$  puis on trace  $s$  et  $\sigma$  en fonction de  $N_b$ . Un exemple est donné en *Figure 2.18*. Lorsque la courbe expérimentale est au-dessus de la courbe théorique, cela est la signature d'une décomposition.



*Figure 2.18 : s et  $\sigma$  tracés en fonction du nombre d'atomes par bloc pour la ferrite d'un acier duplex non vieilli.*

## b) Phase G

### Composition de la phase G :

Comme pour la décomposition spinodale, la phase G doit être isolée du reste du volume afin de pouvoir quantifier sa composition et d'avoir accès aux différentes grandeurs

caractéristiques qui la définissent. Cette phase se présentant, la plupart du temps, sous forme de précipités quasi sphériques à interfaces abruptes, il est plus facile de l'isoler du reste du volume que ça ne l'est pour les domaines engendrés par la décomposition spinodale. Dans ce cas on peut donc utiliser les procédures d'identification d'amas classiques.

La méthode utilisée ici, qui s'appelle iso-position, se décompose en deux étapes :

- Le volume est découpé en cubes de taille paramétrable. Dans notre cas on a choisi des boîtes de  $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$ . La composition dans chaque cube est ensuite mesurée. Une valeur de concentration est ensuite attribuée à chaque atome du volume grâce à une interpolation linéaire des compositions des cubes voisins de l'atome (*Figure 2.19*). Si cette composition répond au seuil  $X_{Ni} + X_{Si} \geq 20\%$  l'atome est considéré comme étant un atome de phase G.
- La seconde étape consiste à associer chaque atome à un cluster. Pour cela, on définit une distance de séparation maximale notée  $d$  et égale à  $0,2 \text{ nm}$  dans notre cas. Si la distance séparant deux atomes labélisés comme appartenant à la phase G est inférieure à  $d$ , ils feront partie du même précipité. Une fois que tous les atomes ont été regroupés en précipités, ne seront gardés que les précipités contenant un nombre minimal  $N$  (en général 100) d'atomes.

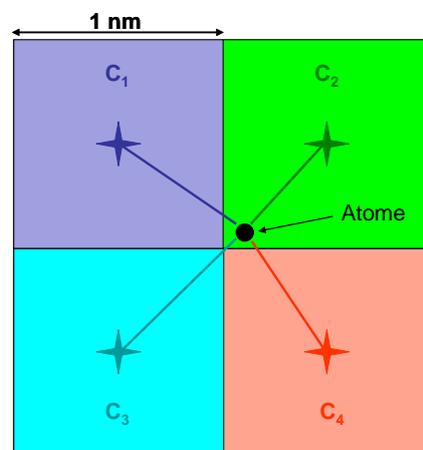


Figure 2.19 : Illustration de la sélection des atomes de phase G par iso-position.

On voit donc que le résultat de l'identification des amas va dépendre, du maillage, du choix du seuil de concentration et des paramètres  $d$  et  $N$ .

Paramètres utilisés pour cette étude :

- Taille des boîtes d'échantillonnage :  $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$
- Seuil de concentration  $X_{Ni} + X_{Si} \geq 20\%$
- $d = 0,2 \text{ nm}$
- $N = 100$

Cette méthode peut laisser une coquille d'atomes appartenant aux zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  autour des précipités. Avant de calculer la composition des amas il faut s'affranchir de cette coquille. Différentes méthodes existent pour s'en affranchir. Nous en avons choisi trois: les mesures de composition à cœur, les profils d'érosion et les profils radiaux.

#### Mesures de composition à cœur :

Cette méthode consiste à choisir une boîte de taille suffisamment petite pour mesurer la concentration au centre des précipités sans intercepter les interfaces avec les zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  environnantes. Après avoir placé la boîte au cœur des précipités, on trace le spectre de masse associé aux atomes sélectionnés. On somme tous les spectres de masse obtenus dans chaque précipité pour calculer la composition de la phase G. Cette méthode est fiable si l'utilisateur fait attention à placer la boîte correctement dans le précipité. Cependant la taille de plus en plus importante des volumes de sonde atomique rend cette méthode longue et fastidieuse lorsque le nombre d'amas atteint plusieurs centaines. Le passage à des méthodes plus automatiques telles que les profils d'érosion et les profils radiaux devient indispensable.

#### Le profil d'érosion :

Le profil d'érosion est un profil de concentration particulier qui est calculé selon la procédure suivante :

- L'algorithme calcule pour chaque atome d'un précipité la plus courte distance le séparant d'un atome de la matrice.
- Les N atomes du précipité ayant la plus courte distance avec la matrice sont retirés. La concentration est calculée sur les N atomes érodés. L'amas est ainsi érodé couche par couche. Cette étape est illustrée par la *Figure 2.20*. Sur cette figure le dégradé représente les couches successivement érodées.

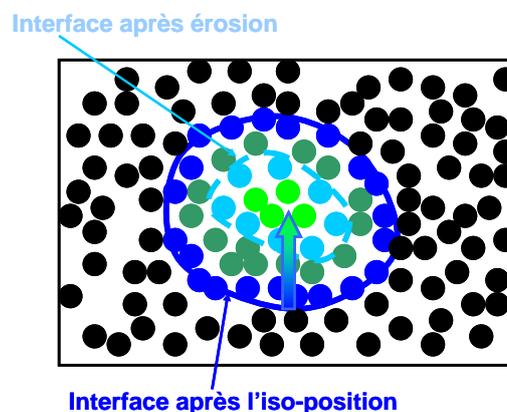
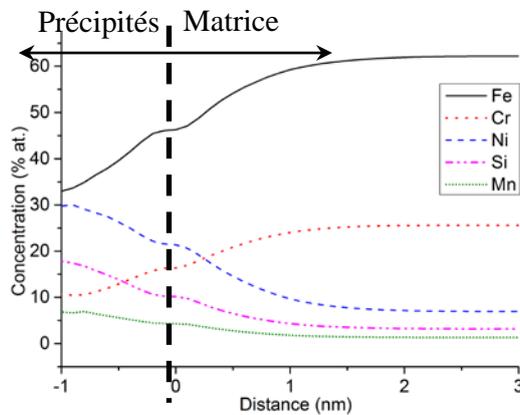


Figure 2.20 : Schéma du processus d'érosion. La flèche indique le sens de l'érosion.

Un exemple de profil d'érosion est donné *Figure 2.21*. Sur ce profil, la partie correspondant au processus d'érosion des précipités présenté ci-dessus se situe aux distances négatives par rapport à l'interface. Le processus d'érosion peut aussi être appliqué du précipité vers la matrice, ce qui va correspondre aux distances positives sur le profil. Tous les profils d'érosion des particules sélectionnées sont superposés en prenant comme référence la position « 0 » de l'interface. Cela signifie que les cœurs des plus petits précipités vont se retrouver confondus avec les coquilles des plus gros précipités. Cela peut mener à un biais dans la mesure de composition si la composition à cœur dépend fortement de la taille du précipité. Comme on le verra par la suite, ce n'est pas le cas des particules de phases G étudiées.



*Figure 2.21 : Profil d'érosion effectuée après l'identification d'amas pour un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C.*

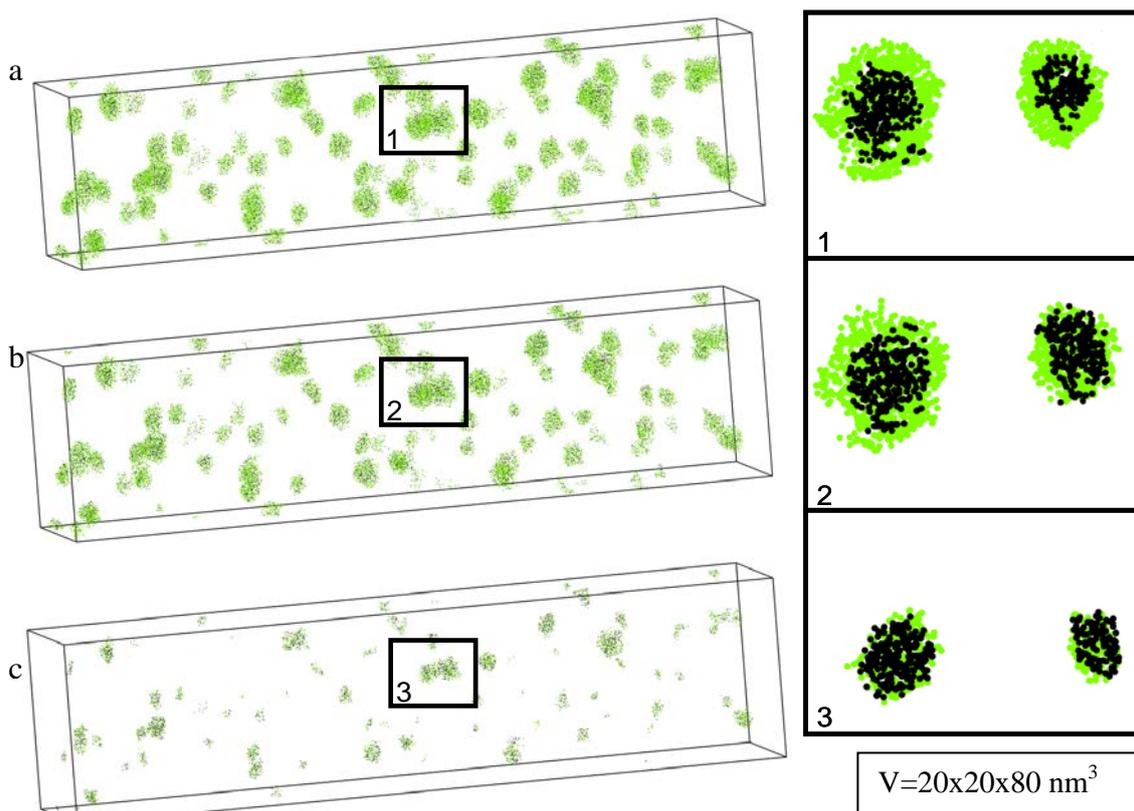


Figure 2.22 : Précipités de phase G dans un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C a) après isoposition, b) après repositionnement de l'interface à  $-3\text{\AA}$ , c) après repositionnement de l'interface à  $-7\text{\AA}$ . Les atomes en vert représentent la coquille et les atomes en noir représentent le cœur.

L'avantage de la construction du profil d'érosion est qu'il permet d'ajuster la position de l'interface matrice/précipité et ainsi de supprimer la coquille autour des précipités. La Figure 2.22 illustre ce déplacement de l'interface pour deux distances par rapport au 0 du profil d'érosion :  $3\text{\AA}$  et  $7\text{\AA}$ . On voit qu'en positionnant l'interface à  $-3\text{\AA}$ , on élimine la coquille pour certains précipités mais pas pour les plus gros (encart 2). En positionnant l'interface à  $-7\text{\AA}$ , la coquille autour des plus gros précipités a été éliminée (encart 3).

Paramètres utilisés pour cette étude :

- Pas du profil d'érosion : 0,1 nm
- Distance maximale : 1 nm

#### Le profil radial :

Le profil radial est établi en mesurant la composition du précipité radialement, en incrémentant d'un pas  $\Delta r$ . Contrairement au profil d'érosion, le profil radial se construit en allant du centre du précipité vers l'interface (Figure 2.23) et de façon radiale. La position du centre du précipité est définie par son barycentre  $(x_c, y_c, z_c)$ . Ses coordonnées sont définies

telles que  $x_c = \frac{1}{N_p} \sum_i x_i$ ,  $y_c = \frac{1}{N_p} \sum_i y_i$  et  $z_c = \frac{1}{N_p} \sum_i z_i$ , avec  $(x_i, y_i$  et  $z_i)$  les coordonnées des atomes composants le précipité et  $N_p$  le nombre d'atomes dans le précipité. Cette définition du barycentre présuppose que tous les atomes composants le précipité ont le même poids statistique. Un exemple de profil radial est présenté en *Figure 2.24*. Tous les profils radiaux des particules sélectionnées sont superposés en prenant comme référence le barycentre des précipités. Les cœurs de tous les précipités, même les plus petits, seront superposés en 0 et donc pris en compte pour la mesure de composition. Ceci constitue un avantage par rapport au profil d'érosion. La zone la plus enrichie (notée ZE), c'est-à-dire celle proche du centre du précipité, est considérée pour calculer la composition de la phase G. Il est important de s'assurer qu'elle est suffisamment petite pour ne prendre en compte que le cœur de tous les précipités.

Paramètres utilisés pour cette étude :

- Pas du profil radial : 0,1 nm
- Distance maximale : 1 nm

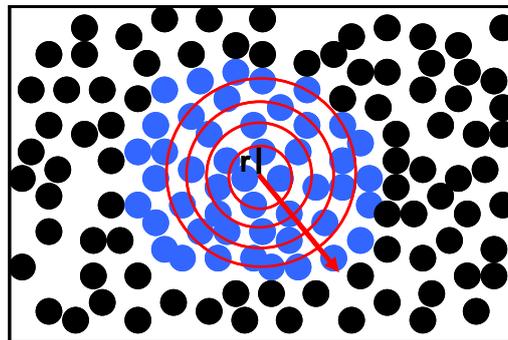


Figure 2.23 : Schéma de la construction d'un profil radial.

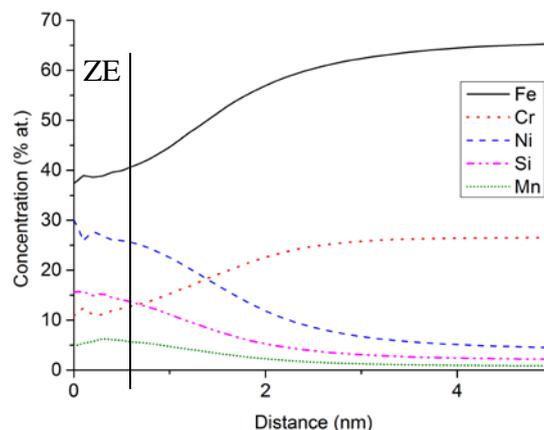


Figure 2.24 : Profil radial calculé après l'identification d'amas pour un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C.

Le tableau 2.1 compare les résultats obtenus par les trois méthodes présentées ci-dessus pour la phase G dans un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C. Quel que soit la méthode utilisée la correction des recouvrements isotopiques est effectuée. Les compositions obtenues sont très proches quelle que soit la méthode utilisée, la disparité des résultats étant du même ordre que les incertitudes de mesures sur les concentrations. Nous avons choisi d'utiliser la méthode des profils radiaux.

Tableau 2.1 : Composition en % at. de la phase G pour un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C

	Fe	Cr	Ni	Si	Mn
Mesures à cœur	38,07±0,76	11,55±0,50	27,44±0,70	15,68±0,57	5,61±1,34
Profil d'érosion	36,77±0,65	12,10±0,44	28,05±0,61	16,22±0,50	5,39±0,31
Profil radial	38,63±1,18	11,50±0,70	26,94±1,07	15,27±0,87	6,04±0,58

### Métrologie de la phase G :

En plus de la composition, la précipitation de la phase G est caractérisée par le rayon des précipités, la densité de précipités et la fraction volumique de phase. Le rayon  $R_i$  d'un précipité est simplement déduit du nombre d'atomes qu'il contient  $N_i$  avec  $Q$  le rendement de la sonde et  $V_{at}$  le volume atomique :

$$R_i = \left( \frac{3 N_i V_{at}}{4 \pi Q} \right)^{1/3} \quad (2.14)$$

Un rayon moyen est ensuite calculé :

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{amas}} R_i}{N_{amas}} \quad (2.15)$$

Cette méthode est valable car la coquille de matrice entourant les précipités est systématiquement éliminée grâce à la méthode des profils d'érosion. Il est aussi possible de mesurer le rayon des précipités en calculant leur rayon de Guinier en ne prenant pas en compte les atomes de fer et de chrome. Ce rayon est calculé par la formule suivante :

$$R_G = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (2.16)$$

$R_g$  est le rayon de gyration qui correspond à la distance moyenne au centre de masse des atomes composants le précipité. Ce centre de masse est défini dans la partie traitant des profils radiaux.  $R_g$  est calculé par la relation suivante :

$$R_{\text{cg}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_p} [(x_i - x_c)^2 + (y_i - y_c)^2 + (z_i - z_c)^2]}{N_p}} \quad (2.17)$$

avec  $N_p$  le nombre d'atomes dans la précipité.  $(x_i, y_i, z_i)$  sont les coordonnées de l'atome  $i$ .  $(x_c, y_c, z_c)$  sont les coordonnées du centre de masse du précipité.

Un rayon moyen est ensuite calculé de la même façon que pour la méthode précédente. On considère que l'erreur  $\Delta R_{\text{moy}}$  sur la valeur du rayon moyen des précipités correspond à l'épaisseur d'une couche atomique. Ceci donne  $\Delta R_{\text{moy}} = 0,2 \text{ nm}$ .

La densité numérique  $N_V$  d'amas est donnée par  $\frac{N_{\text{amas}}}{V}$ . L'incertitude sur  $N_V$  est [26] :

$$\Delta N_V = \frac{\sqrt{N_{\text{amas}}}}{V} \quad (2.18)$$

La fraction volumique de phase  $F_V$  est le rapport entre le nombre d'atomes appartenant à la phase G ( $N_{\text{at}}^G$ ) et le nombre d'atomes total dans le volume ( $N_{\text{at}}^{\text{total}}$ ). L'incertitude sur la fraction volumique de phase G s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta F_V = \frac{\Delta N_{\text{at}}^G}{N_{\text{at}}^{\text{total}}} \quad (2.19)$$

### 1.3. Microdureté Vickers

La dureté d'un matériaux est la résistance de la surface de l'échantillon à la pénétration d'un indenteur [27]. Il existe plusieurs types d'essais de dureté qui se différencient par la forme de l'indenteur utilisé. Dans ce travail de thèse, nous avons effectué des essais de dureté Vickers qui utilisent un indenteur pyramidal. Le schéma de principe de ce type d'essai est présenté en *Figure 2.25*.

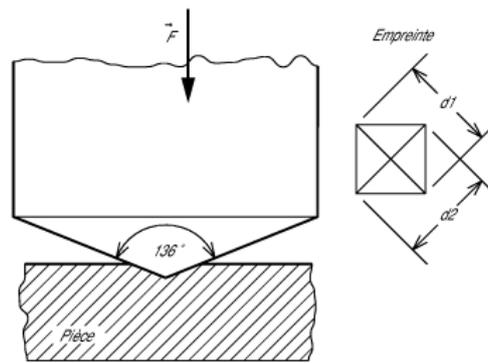


Figure 2.25 : Principe d'un essai de dureté Vickers.

Lors d'un essai de dureté Vickers, qui doit être réalisé selon la norme EN ISO 6507-1, la forme pyramidale de l'indenteur laisse une empreinte rectangulaire à la surface de l'échantillon. La profondeur de l'empreinte, caractérisée par la longueur des diagonales  $d_1$  et  $d_2$ , dépend de la dureté HV du matériau, de la force  $\bar{F}$  appliquée et de l'angle formé par la pointe de l'indenteur (cet angle est de  $136^\circ$  selon la norme mentionnée plus haut). La dureté Vickers est calculée selon la formule suivante :

$$HV = \frac{2F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{g\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2} \quad (2.20)$$

avec  $g = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$ ,  $F$  en  $\text{kg}_f$ ,  $d_1$  et  $d_2$  en millimètres.

Dans le cas de mesures de dureté sur la ferrite des aciers duplex, la taille réduite des ilots de ferrite impose l'utilisation de charges faibles pour que l'empreinte soit exclusivement dans les ilots de ferrite et ne déborde pas sur l'austénite adjacente. On parle alors d'essai de microdureté Vickers. Bien évidemment, comme la taille de l'empreinte est petite, l'incertitude sur la mesure de  $d_1$  et  $d_2$  s'en trouve augmentée. Il faut donc trouver la charge maximale pour que l'incertitude finale sur la mesure de la dureté soit la plus petite possible. L'autre source d'incertitude sur la valeur de la dureté de la ferrite est l'austénite sous-jacente aux ilots de ferrite. En effet, l'austénite étant moins dure que la ferrite, elle peut biaiser les valeurs de dureté mesurées. Une procédure statistique basée sur les travaux de González et al. [28] a été mise en place chez EDF pour limiter l'impact de l'austénite. Cette procédure est la suivante :

- Réaliser au moins 30 mesures de dureté dans la ferrite
- Faire la moyenne et l'écart type sur les 10 plus grandes valeurs

- Soustraire 3 fois l'écart type calculé à cette moyenne. On obtient ainsi un seuil de tolérance.
- Ne garder que les mesures qui sont au-dessus de ce seuil, au moins 15 mesures doivent rester pour que la mesure finale soit significative.
- Calculer la moyenne  $HV_{\text{moy}}$  et l'écart type  $\sigma$  sur les valeurs retenues.
- Les valeurs de microdureté données dans la suite de ce manuscrit seront données sous la forme  $HV_{\text{moy}} \pm 2\sigma$ .

Pour que les essais de microdureté soient valides, l'échantillon doit avoir une épaisseur suffisante. L'épaisseur minimale recommandée dans le cas de microdureté Vickers avec des charges de 50 g est 0,2 mm. Les échantillons testés lors de ce travail ont tous une épaisseur supérieure à 0,3 mm. La validité des essais de dureté a quand même été vérifiée en comparant la valeur obtenue sur un échantillon de 0,3 mm d'épaisseur et un autre de 6 mm pour un acier vieilli 30 000h à 350°C. Les valeurs obtenues sont respectivement  $424 \pm 68$  HV et  $428 \pm 64$  HV.

## 2. Méthodes de simulation

La simulation Monte Carlo est l'une des techniques de simulation les plus communément utilisée en science des matériaux. Elle permet l'étude de systèmes relativement grands (plusieurs millions d'atomes) pour des temps de calcul raisonnables allant de quelques heures à plusieurs jours. Pour cette étude, elle est d'autant plus adaptée qu'elle permet une comparaison directe entre les résultats de simulation et les résultats obtenus par sonde atomique tomographique. L'appellation Monte Carlo fait référence aux jeux de hasard auxquels s'apparente cette méthode puisqu'elle fait appel à des nombres aléatoires. Deux principaux types d'algorithmes MC existent. Le premier est l'algorithme Metropolis [29] qui permet d'échantillonner l'espace des configurations, et d'obtenir un certain nombre de propriétés d'équilibre du système sans avoir accès à la cinétique d'évolution de ces propriétés, car le temps n'est pas pris en compte dans le modèle. Le second est l'algorithme à temps de résidence qui permet d'introduire le temps lorsque le ou les mécanismes microscopiques conduisant à changer de configuration sont connus. Ce dernier est ainsi largement utilisé pour traiter des problèmes de diffusion, de transport dans les solides et est donc tout à fait adapté à la modélisation de la décomposition de systèmes assistée par la diffusion lacunaire.

## 2.1. Simulation Monte Carlo dans l'ensemble semi-grand canonique

Les simulations dans l'ensemble semi-grand canonique permettent de simuler les diagrammes de phase binaire ou les sections isothermes dans le cas de système ternaire. La méthode de simulation est décrite ci-après.

Le système contient  $N$  sites ( $N=40^3$ ) sur lesquels sont distribués  $N_A$  atomes A,  $N_B$  atomes B et  $N_C$  atomes C. Aucune lacune n'est introduite car la présence de lacune ne joue pas sur l'état d'équilibre tant que leur concentration reste suffisamment faible. Dans l'ensemble semi-grand canonique, le système est ouvert : il peut échanger des atomes A, B ou C avec des réservoirs de particules. La composition du système évolue constamment. Les paramètres extérieurs sont donc la température, les nombres d'atomes  $N_i$  et les potentiels chimiques  $\mu_i$  des espèces  $i$ . A l'équilibre thermodynamique, la probabilité d'observer une configuration C est donnée par :

$$P(C) = \exp\left(\frac{E(C) - \sum_{i=A,B,C} N_i \mu_i}{kT}\right) \quad (2.21)$$

Connaissant  $P(C)$  il est possible de déterminer la probabilité d'échanger un atome A situé sur un site  $s$  avec un atome B du réservoir de particules  $R_B$ . La probabilité de transition est :

$$P_{AB} = \exp\left(-\frac{\Delta E - \Delta \mu_{AB}}{kT}\right) \quad (2.22)$$

$\Delta \mu_{AB}$  est la différence de potentiel chimique  $\Delta \mu_{AB} = \mu_B - \mu_A$ . Le terme  $\Delta E$  correspond à la différence d'énergie interne du système correspondant aux liaisons détruites puis créées lorsque le site  $s$  est occupé par l'atome A et lorsqu'il est occupé par l'atome B :

$$\Delta E_{AB} = E(\text{B sur site S}) - E(\text{A sur site S}) = (n_B + n_C - \frac{Z}{2})\omega_{AB} + \frac{n_C}{2}(\omega_{AC} - \omega_{BC}) + \frac{Z}{2}(\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AA}) \quad (2.23)$$

avec  $n_B$  et  $n_C$  le nombre d'atomes B et C en premier voisin du site  $s$ ,  $Z$  la coordinence,  $\omega$  les énergies d'ordre et  $\varepsilon_{ii}$  les énergies d'interaction entre atomes.

Pour obtenir une conode à la température  $T$ , il faut déterminer les compositions d'équilibre des phases  $\alpha$  et  $\beta$  qui coexistent dans l'état biphasé du système. Ceci revient à déterminer les

valeurs d'équilibre des deux paramètres indépendants  $\Delta\mu_{AB}$  et  $\Delta\mu_{AC}$ . La méthode utilisée consiste à fixer une des deux valeurs, par exemple  $\Delta\mu_{AB}$  et à faire varier  $\Delta\mu_{AC}$  telle que :

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{AC} &= \Delta\mu_{AC}^{eq} \\ \text{et} \\ \Delta\mu_{AB} &= \Delta\mu_{AB}^{eq} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Cette valeur de  $\Delta\mu_{AC}$  est obtenue par incrémentations successives. A chaque incrémentation de  $\Delta\mu_{AC}$  les probabilités d'échange sont modifiées et donc la composition évolue. Le système change de composition jusqu'à atteindre la composition fixée par le couple  $(\Delta\mu_{AC}, \Delta\mu_{AB})$ . Le système étudié étant un système ternaire un atome A, par exemple, peut être échangé avec un atome B ou C. Il a été choisi que la probabilité d'échanger A avec B ou C est la même (50%). Ainsi, en incrémentant  $\Delta\mu_{AC}$  de manière suffisamment fine, il est possible de déterminer assez précisément la valeur d'équilibre de  $\Delta\mu_{AC}$  et de ce fait d'obtenir la conode (*Figure 2.26*).

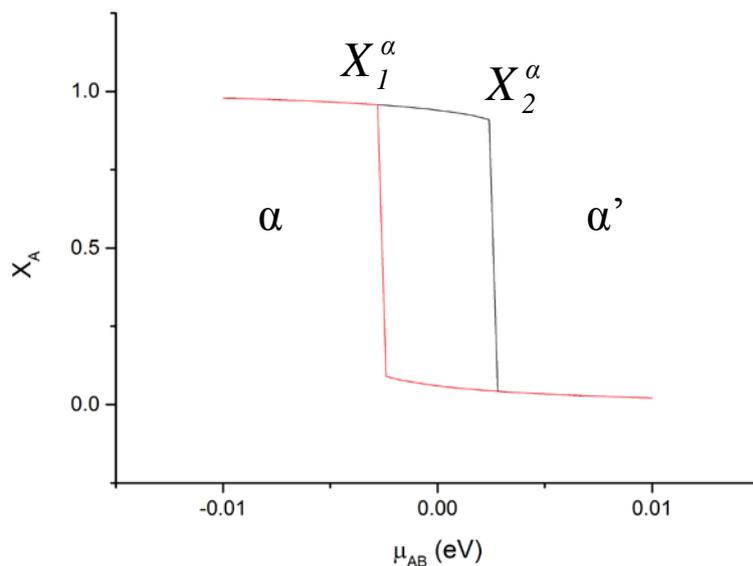


Figure 2.26 : Simulation d'une conode dans le système A-B-C à 350°C.

En résumé, après avoir donné une première valeur à  $\Delta\mu_{AC}$ , l'algorithme qui permet d'obtenir une conode correspond à la séquence suivante :

1. Tirage aléatoire d'un site. Ce site est occupé par un atome de type i.
2. Tirage aléatoire, avec une probabilité égale à 0,5, du type de l'atome qui pourra être échangé avec i.
3. Calcul de la probabilité d'échange  $P_{i-j}$
4. Tirage d'un nombre aléatoire r compris entre 0 et 1.

5. Si  $r \leq P_{i-j}$  l'échange est effectué
6. Retour à l'étape 1 jusqu'à ce que la composition du système tende asymptotiquement vers sa valeur d'équilibre qui est fixée par les paramètres  $\Delta\mu_{AB}$  et  $\Delta\mu_{AC}$

Sur la *Figure 2.26*, on voit une hystérésis caractéristique d'une transition du première ordre : les compositions d'équilibre des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont différentes pour les deux courbes. La concentration d'équilibre de A dans  $\alpha$  correspond à la concentration

moyenne  $X_{eq}^\alpha = \frac{X_1^\alpha + X_2^\alpha}{2}$ . L'incertitude sur cette concentration est  $\frac{|X_1^\alpha - X_2^\alpha|}{2}$ . Idem pour  $\alpha'$ ,

B et C.

L'ajustement des valeurs des énergies d'ordre permet d'obtenir un diagramme de phase proche du diagramme de phase expérimental choisi. Les valeurs des énergies d'ordre ainsi obtenues sont données dans le chapitre 4.

## 2.2. Monte Carlo cinétique atomique

### 2.2.1. Equation pilote.

La méthode Monte Carlo cinétique permet de simuler le mécanisme de diffusion lacunaire qui régit les transformations de phase des alliages binaires. Ce mécanisme de diffusion est basé sur l'échange entre une lacune et un atome en position de premier voisin. Chaque échange entraîne un changement de configuration du système. Si l'on considère un système macroscopiquement isolé, à un instant  $t$ , son état macroscopique est caractérisé par l'ensemble des probabilités  $P(S,t)$  pour qu'il se trouve dans chacun des états  $S$  possibles. L'équation pilote permet de suivre l'évolution dans le temps de cet ensemble de probabilités :

$$\frac{dP(S,t)}{dt} = -\sum_S W(S \rightarrow S')P(S,t) + \sum_{S'} W(S' \rightarrow S)P(S',t) \quad (2.25)$$

avec  $W(S \rightarrow S')$  (respectivement  $W(S' \rightarrow S)$ ) : probabilités de transition par unité de temps de l'état  $S$  à l'état  $S'$  (respectivement de l'état  $S'$  à  $S$ )

Il est important de noter qu'à l'équilibre thermodynamique, il y a autant de transitions  $S \rightarrow S'$  que de transitions  $S' \rightarrow S$ . Autrement dit  $\frac{dP(S,t)}{dt} = 0$ .

La distribution des probabilités de l'état d'équilibre est donc une solution stationnaire de l'équation pilote :

$$W(S \rightarrow S')P(S) = W(S' \rightarrow S)P(S') \quad (2.26)$$

Cette équation, appelée bilan détaillé, combiné au « théorème H » de Boltzmann qui montre que l'évolution spontanée d'un système macroscopique placé dans un état hors équilibre se produit dans un sens unique vers l'équilibre, permet de s'assurer que l'équation pilote converge vers un unique état d'équilibre quelle que soit la distribution initiale [30].

L'évolution en temps physique associé à l'évolution du système est calculée grâce à un algorithme à temps de résidence, décrit dans la partie 2.2.4.

### 2.2.2. Modèle de diffusion : modèles de liaisons coupées

Le modèle choisi pour simuler le mécanisme de diffusion lacunaire est le modèle des liaisons coupées. Dans ce modèle (*Figure 2.26*), la fréquence de saut est donnée par la relation :

$$W_{A-v} = v_A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = v_A \exp\left(-\frac{E_S^A - \Delta E_{conf}}{kT}\right) \quad (2.27)$$

$\Delta E$  est l'énergie d'activation du saut. Le réseau étant supposé rigide, le terme pré-exponentiel ne peut pas être directement estimé. Il est remplacé par une constante, la "fréquence d'attaque"  $v_X$  qui est, dans notre modèle simplifié, la même quelle que soit la nature de l'atome X qui s'échange avec la lacune.  $\Delta E_{conf}$  est la somme des liaisons à retrancher (les "liaisons coupées") de l'énergie de configuration de l'alliage lorsque l'atome est "placé" à une distance infinie des autres atomes du système.  $E_S^A$  est l'énergie d'interaction de l'atome A avec le système lorsqu'il est placé en position de col (*Figure 2.27*). En première approximation, on suppose que l'énergie  $E_S^A$  est une constante indépendante de l'environnement. Elle ne dépend alors que de la nature de l'espèce chimique échangée avec la lacune. Dans cette description, le système "connaît" l'état qu'il quitte et la hauteur de la barrière à franchir, mais il "ignore" l'état final qu'il atteindra après le saut. C'est la hauteur de la barrière qui contrôle la fréquence de saut.

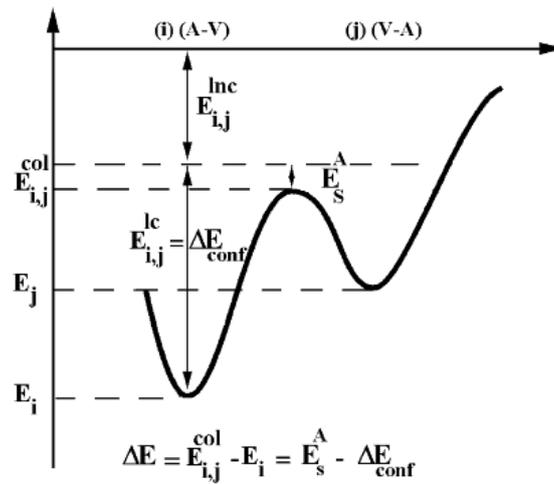


Figure 2.27 : Énergie d'activation des fréquences de sauts.  $lc$  signifie liaisons coupées et  $lnc$  liaisons non coupées.

### 2.2.3. Modèle de cohésion : interaction de paire

Le modèle des liaisons coupées décrit ci-dessus nécessite la connaissance des énergies d'interaction atomes-atomes, atomes-lacune, les énergies  $E_s$  et les fréquences d'attaque. Celles-ci peuvent être déduites de grandeurs physiques telles que les énergies de cohésion, les énergies d'ordre et les coefficients de diffusion. Les relations qui existent entre les paramètres utilisés dans les modèles et ces grandeurs physiques sont données ci-dessous :

#### L'énergie d'interaction entre atomes de même nature en position de premier voisin :

L'énergie d'interaction  $\varepsilon_{XX}^1$  est déduite de l'énergie de cohésion des métaux purs.

$$\varepsilon_{XX}^1 = \frac{2 \times E_{coh}^{pur(X)}}{Z_1} \quad (2.28)$$

où  $Z_1$  est la coordinence en premier voisin. Les paramètres  $\varepsilon_{XX}^i$  sont considérés nuls pour  $i > 1$ .

#### L'énergie d'interaction entre atomes de nature différente en position de premier et second voisins :

L'énergie d'interaction est déduite de l'énergie d'ordre du système.

$$\varepsilon_{XY}^i = \frac{\varepsilon_{XX}^i + \varepsilon_{YY}^i - \omega_{XY}^i}{2} \quad (2.29)$$

Les paramètres  $\varepsilon_{XX}^i$  et  $\varepsilon_{YY}^i$  sont considérés nuls pour  $i > 1$  et les énergies d'ordre ont été déterminées par simulation dans l'ensemble semi grand canonique du diagramme de phases.

L'énergie d'interaction entre la lacune et un atome en position de premier voisin :

L'énergie d'interaction est déduite des énergies de formation d'une lacune dans le métal pur X.

$$E_{f(v)}^X = Z_1 \varepsilon_{XV}^1 - \frac{Z_1}{2} \varepsilon_{XX}^1 \quad (2.30)$$

L'énergie d'interaction en position de col :

L'énergie d'interaction en position de col est déduite de l'énergie de migration de l'élément X dans une matrice de Fe.

$$E_{mig(X)}^{Fe} = E_S^X - (Z_1 - 1) \varepsilon_{XFe}^1 - (Z_1 - 1) \varepsilon_{FeV}^1 - \varepsilon_{XV}^1 - Z_2 \varepsilon_{XFe}^2 \quad (2.31)$$

Les valeurs utilisées pour simuler le système Fe-Cr sont données dans le chapitre 4.

La fréquence d'attaque :

La fréquence d'attaque  $\nu$  est calculée à partir du facteur pré-exponentiel  $D_0$  du coefficient d'auto diffusion du fer et du paramètre de maille  $a$  du fer BCC.

$$\nu = \frac{D_0}{a^2} \quad (2.32)$$

2.2.4. Algorithme à temps de résidence

L'avantage des algorithmes à temps de résidence est de donner, au prix d'opérations qui augmentent légèrement le temps de calcul, l'évolution du système en fonction du temps physique.

Pour sortir d'une configuration quelconque  $C_i$ , il existe  $N$  transitions possibles. Un pas Monte Carlo correspond à la séquence suivante :

1. Calcul des probabilités de transition par unité de temps  $W_1, W_2, \dots$  correspondant aux  $N$  transitions possibles.
2. Tirage d'un nombre aléatoire  $r$  entre 0 et 1.
3. Choix d'une transition suivant la procédure suivante :  
sur un segment de longueur  $L$  égale à :

$$L = \sum_{j=1}^N W_j \quad (2.33)$$

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

4. Retour à l'étape 1.

Ainsi à chaque pas Monte Carlo, un échange est effectivement réalisé avec un poids statistique  $W_j$ , même à très basse température. Cet algorithme est particulièrement intéressant lorsque le nombre de transitions  $N$  à envisager est relativement faible. Dans notre cas, nous faisons l'hypothèse que la diffusion se produit par l'intermédiaire des sauts d'une lacune en premiers voisins. La structure étant cubique centré, la lacune est entourée de  $Z = 8$  premiers voisins. Ainsi, seulement  $N = 8$  probabilités de transitions doivent être recalculées à chaque pas.

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

$$P_{\tau}(C_i) = \exp\left(-\frac{t}{\tau(C_i)}\right) \quad (2.34)$$

avec

$$\tau(C_i) = \frac{1}{\sum_{j=1}^N W_j} \quad (2.35)$$

On peut donc à chaque pas soit ajouter un incrément moyen  $\tau(C_i)$ , soit tirer un nombre aléatoire  $r$  entre 0 et 1 et ajouter un incrément  $t = -\tau(C_i) \ln r$  (pour un système suffisamment grand, les deux méthodes sont équivalentes).

Ce temps est un temps Monte Carlo. La concentration de lacunes dans la boîte simulée étant très supérieure à celle qui est observée en réalité, le temps Monte Carlo est beaucoup plus petit que le temps réel. Il est possible de corriger le temps simulé en prenant en compte cette différence de concentration de lacunes ou en comparant à l'expérience (voir chapitre 4).

## Bibliographie

- [1] E.W. Müller, Z. Für Phys. 131 (1951) 136.
- [2] D. Blavette, A. Menand, Tech. Ing. P900 (1989).
- [3] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, Atom Probe Field Ion Microscopy, Clarendon Press, Oxford University Press, Oxford, New York, 1996.
- [4] O. Nishikawa, E.W. Müller, J. Appl. Phys. 35 (2004) 2806.
- [5] S. Novy, Mécanismes de Vieillissement À Très Longue Échéance Des Aciers Inoxydables Austénoferritiques, UFR Sciences et Techniques, 2009.
- [6] M.K. Miller, E.A. Kenik, T.A. Zagula, J. Phys. Colloq. 48 (1987) 6.
- [7] E.W. Muller, J.A. Panitz, S.B. McLane, Rev. Sci. Instrum. 39 (1968) 83.
- [8] Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, B. Deconihout, Rev. Sci. Instrum. 76 (2005) 13304.
- [9] B. Gault, Atom Probe Microscopy, Springer, New York, 2012.
- [10] M.K. Miller, Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000.
- [11] D. Blavette, F. Vurpillot, B. Deconihout, Tech. Ing. P900 (2013).
- [12] B. Deconihout, Mise Au Point de La Sonde Atomique Tomographique, Université de Rouen, 1993.
- [13] E. Bémont, A. Bostel, M. Bouet, G. Da Costa, S. Chambreland, B. Deconihout, K. Hono, Ultramicroscopy 95 (mai) 231.
- [14] F. Vurpillot, Étude de La Fonction de Transfert Pointe-Image de La Sonde Atomique Tomographique, Université de Rouen, 2000.
- [15] M. Gruber, Étude de l'évaporation par effet de champ en sonde atomique tomographique: Application à la métrologie de l'instrument, Université de Rouen, 2012.
- [16] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige, J. Nucl. Mater. 384 (2009) 96.
- [17] M. Roussel, Etude En Sonde Atomique de L'évolution Microstructurale D'alliages Modèles Fe-Cr Vieillis Thermiquement, Groupe de physique des matériaux, Université de Rouen, 2009.
- [18] J. Piller, H. Wendt, Proc 29th IFES (1982) 265.
- [19] M.G. Hetherington, M.K. Miller, J. Phys. Colloq. 50 (1989) C8.
- [20] F. De Geuser, W. Lefebvre, D. Blavette, Philos. Mag. Lett. 86 (2006) 227.
- [21] M. k. Miller, E. a. Kenik, Microsc. Microanal. 10 (2004) 336.
- [22] J. Zhou, J. Odqvist, M. Thuvander, P. Hedström, Microsc. Microanal. 19 (2013) 665.

- [23] P. Auger, A. Menand, D. Blavette, *J. Phys. Colloq.* 49 (1988) C6.
- [24] D. Blavette, G. Grancher, A. Bostel, *J. Phys. Colloq.* 49 (1988) C6.
- [25] M. Thuvander, H.-O. Andrén, K. Stiller, Q.-H. Hu, *Ultramicroscopy* 73 (1998) 279.
- [26] V. Kopp, *Analyse et Modélisation de Transformations de Phase Par Précipitation Dans Des Alliages de Magnésium Modèles.*, Université de Rouen, 2010.
- [27] E. Felder, M4145 (2005).
- [28] J. González, F. Gutiérrez-Solana, L. Sánchez, J. Setién, *J. Test. Eval.* 25 (1997) 154.
- [29] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* 21 (2004) 1087.
- [30] B. Diu, *Eléments de physique statistique*, Hermann, Paris, 1989.



## **Chapitre 3 : Etude de la cinétique de décomposition de la ferrite dans des aciers duplex et de leurs alliages modèles**

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la décomposition de la ferrite des aciers duplex est la principale cause de l'évolution des propriétés mécaniques de ces matériaux au cours du vieillissement. La composition de la ferrite et la température de vieillissement sont les deux principaux facteurs qui vont influencer sur la cinétique de décomposition de la ferrite et donc sur la vitesse d'évolution des propriétés mécaniques. En effet, les aciers comportant moins de Mo et moins de Ni sont moins sensibles au vieillissement, leurs propriétés mécaniques évoluent donc moins vite. En partant de ce constat, EDF a décidé depuis quelques années de remplacer les coudes moulés en aciers auténo-ferritiques riches en Mo utilisés dans ses centrales nucléaires par des coudes moulés en aciers auténo-ferritiques pauvres en Mo. L'étude du vieillissement des aciers duplex pauvres en Mo est donc devenue un enjeu industriel important. Cependant, à notre connaissance, aucune étude sur la cinétique de décomposition de la ferrite d'un acier duplex pauvre en Mo n'est disponible dans la littérature.

Dans la première partie de ce chapitre, on se propose donc d'étudier la cinétique de décomposition par sonde atomique 3D et par diffusion de neutrons aux petits angles d'un acier pauvre en Mo et de comparer ces résultats à ceux obtenus sur des aciers riches en Mo.

Nous ferons ensuite le lien entre la microstructure et la microdureté de la ferrite. Dans un premier temps nous étudierons le cas des aciers non vieillis grâce à la théorie de durcissement par solution solide détaillée dans le chapitre 1. Dans un deuxième temps, nous traiterons du durcissement de la ferrite pendant le vieillissement lié aux transformations de phases que sont la décomposition spinodale et la précipitation de phase G. Les contributions de ces deux phénomènes au durcissement seront évaluées à la fois expérimentalement par des traitements dits de régénération mais aussi par des calculs se basant sur les théories de durcissement par décomposition spinodale détaillées dans le chapitre 1.

La comparaison de la cinétique d'aciers duplex riches et pauvres en Mo ne permet cependant pas de déconvoluer les rôles du Ni et du Mo sur la cinétique. Pour essayer de répondre à cette problématique, dans la troisième partie de ce chapitre, nous présenterons l'étude d'alliages modèles avec des compositions ciblées.

## 1. Aciers duplex avec et sans Mo

### 1.1. Evolution microstructurale de la ferrite d'un acier duplex pauvre en Mo – comparaison avec des aciers riches en Mo

#### 1.1.1. Présentation des matériaux

L'acier duplex pauvre en molybdène étudié dans ce travail de thèse a été fourni par Electricité de France (EDF). Dans ce manuscrit il sera repéré par la lettre C. Cet acier a été élaboré selon un procédé de fabrication similaire à celui détaillé dans la partie 1.2.1 du chapitre 1. La *Figure 1.1* montre la microstructure de cet acier après le traitement d'hypertrempe à 1100°C. On distingue la structure duplex austéno-ferritique, avec environ 12% de ferrite. Cet acier a ensuite été vieilli en laboratoire à 350°C, les temps de vieillissement disponibles sont 2 500h, 10 000h, 30 000h et 100 000h. Les aciers riches en molybdène auxquels l'acier C sera comparé ont été analysés par Novy [1,2]. Les différentes conditions de vieillissement appliquées à ces aciers sont résumées dans le tableau 3.1.

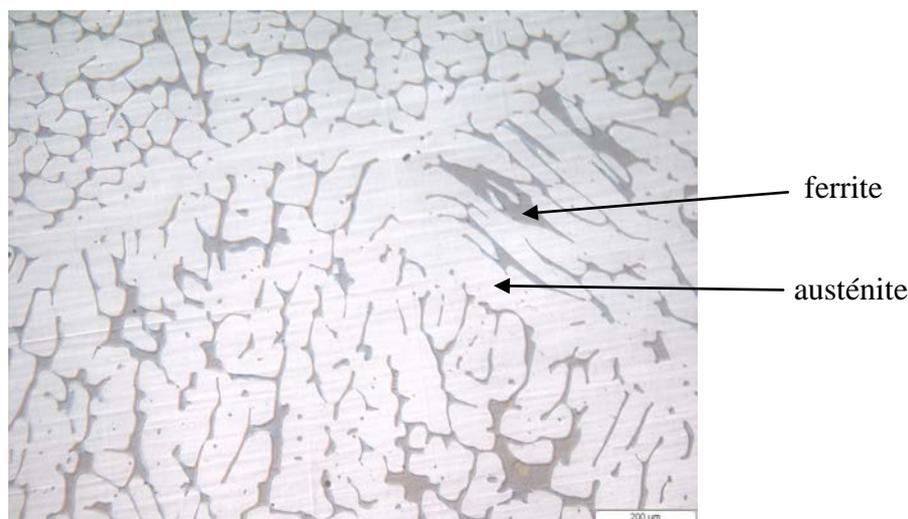


Figure 3.1 : Micrographie de l'acier duplex C référence.

Tableau 3.1 : Conditions de vieillissements des aciers duplex.

Aciers	% ferrite	T <sub>vieillessement</sub> (°C)	t <sub>vieillessement</sub> (h)
C	12	350	2 500-100 000
A	29,5	325 et 350	2 500-72 000
B	17	350	100 000- 200 000
D	21	300	90 000-200 000
CM1	29,5	325	163 219
CM2	23	323 puis 350	103 635 puis 60 000
CM3	23	323 puis 350	103 635 puis 60 000

En termes de composition (tableau 3.2), l'acier C diffère des aciers riches en molybdène par une concentration en Mo très inférieure et par une concentration en Ni plus faible d'environ 2%at.

Tableau 3.2 : Composition (%at.) des aciers duplex.

Aciers	Cr	Si	Ni	Mo	Mn	C	Fe
C	21,35	1,85	7,82	0,02	0,84	0,14	67,99
A	22,28	2,20	9,21	1,49	0,66	0,14	64,02
B	21,23	2,22	9,78	1,44	0,84	0,14	64,34
D	22,32	1,99	9,98	1,49	0,61	0,14	63,48
CM1	22,6	2,36	9,49	1,61	0,70	0,14	63,01
CM2	21,81	1,77	9,71	1,50	0,91	0,14	64,17
CM3	21,75	2,36	9,77	1,50	0,50	0,14	63,98

Tableau 3.3 : Composition (%pds.) des aciers duplex.

Aciers	Cr	Si	Ni	Mo	Mn	C	Fe
C	20,3	1,0	8,4	0,04	0,8	0,03	Bal.
A	21,0	1,1	9,8	2,7	0,7	0,03	Bal.
B	20,2	1,2	10,4	2,5	0,8	0,03	Bal.
D	20,9	1,0	10,6	2,6	0,6	0,03	Bal.
CM1	21,3	1,2	10,1	2,8	0,7	0,03	Bal.
CM2	20,5	0,9	10,3	2,6	0,9	0,03	Bal.
CM3	20,5	1,2	10,4	2,6	0,5	0,03	Bal.

### 1.1.2. Etats de références

Avant de nous intéresser à la cinétique de vieillissement de l'acier C, nous avons analysé l'état non vieilli de cet acier par sonde atomique tomographique. L'état non vieilli a également été étudié dans le cas de l'acier A riche en Mo. Les *Figure 3.2-a* et *Figure 3.2-b* montrent la répartition des atomes de chrome avant vieillissement dans la ferrite des aciers C et A respectivement. A première vue, le chrome semble être distribué de façon homogène pour ces deux aciers. Afin de vérifier si c'est réellement le cas, une analyse statistique de ces répartitions par le test proposé par Thuvander [3] (voir chapitre 2, partie 1.2.6) a été effectuée. Les résultats de ces tests sont présentés *Figure 3.3*. Comme les concentrations moyennes  $C_0$  en Cr dans la ferrite des deux aciers sont légèrement différentes, les paramètres  $s^2$  et  $\sigma^2$  ont été normalisés par le terme  $C_0(1-C_0)$ . La courbe de  $s$  au-dessus de la courbe  $\sigma$  indique que la ferrite des deux aciers présente un début de décomposition avec apparition de fluctuations de concentration en Cr. Les résultats étant similaires pour les deux aciers, on peut en conclure qu'ils ont un état de décomposition proche.

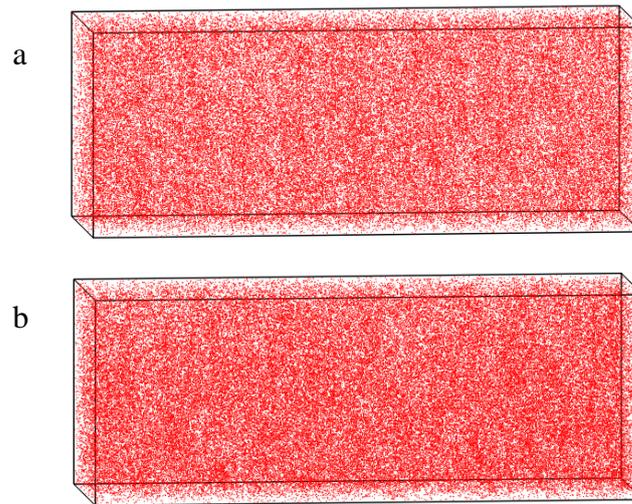


Figure 3.2 : Répartition des atomes de chrome dans a) la ferrite de l'acier C avant vieillissement et b) la ferrite de l'acier A avant vieillissement.  
 $V=15 \times 15 \times 40 \text{ nm}^3$ .

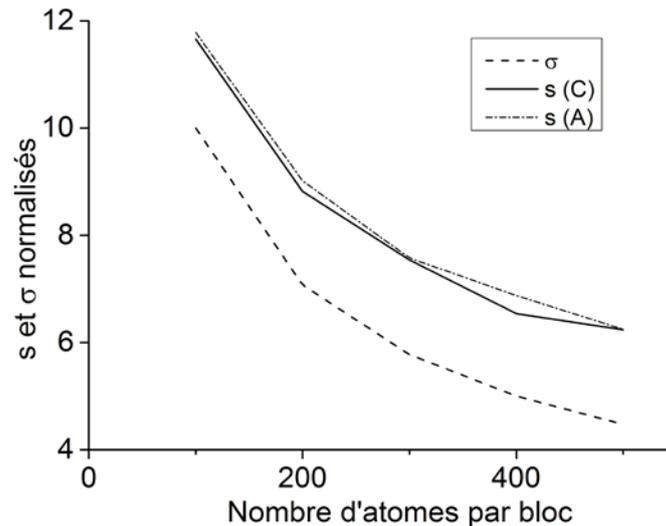
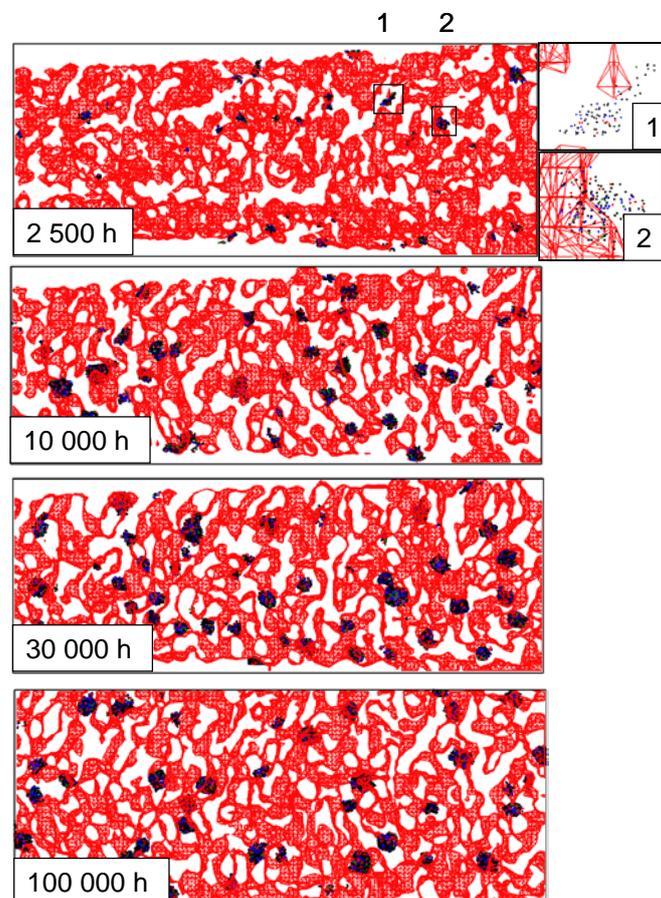


Figure 3.3 :  $s$  (largeur de la distribution expérimentale) et  $\sigma$  (largeur de la distribution binomiale) normalisées tracées en fonction du nombre d'atomes par bloc pour le Cr dans la ferrite des produits C et A références.

Ces fluctuations de concentration en chrome, qui apparaissent avant le vieillissement, sont générées pendant la trempe effectuée après le traitement de qualité. Hédin [4] a montré que même si les vitesses de trempe sont élevées, l'acier passe suffisamment de temps dans la zone « germination-croissance » du diagramme de phase pour que des germes aient le temps de se former. L'effet de la présence de fluctuations de concentration en Cr dans la ferrite avant le vieillissement sur la cinétique de décomposition sera traité dans la suite de ce chapitre ainsi que dans le chapitre 4 par simulation Monte Carlo.

### 1.1.3. Cinétique de décomposition dans la ferrite de l'acier sans Mo (Acier C) - Résultats

Les reconstructions 3D obtenues par sonde atomique de l'acier duplex C à différents temps de vieillissement sont données *Figure 3.4*. Dès 2 500h de vieillissement, on observe une structure interconnectée de zones riches en chrome et de zones pauvres en Cr. Ceci est la signature de la décomposition spinodale  $\alpha/\alpha'$ . Un début de précipitation de phase G est également visible, cependant les précipités ne sont pas bien définis. Certains ne sont pas du tout sphériques comme le montre l'encadré 1 sur la *Figure 3.4*, alors que d'autres le sont (encadré 2).

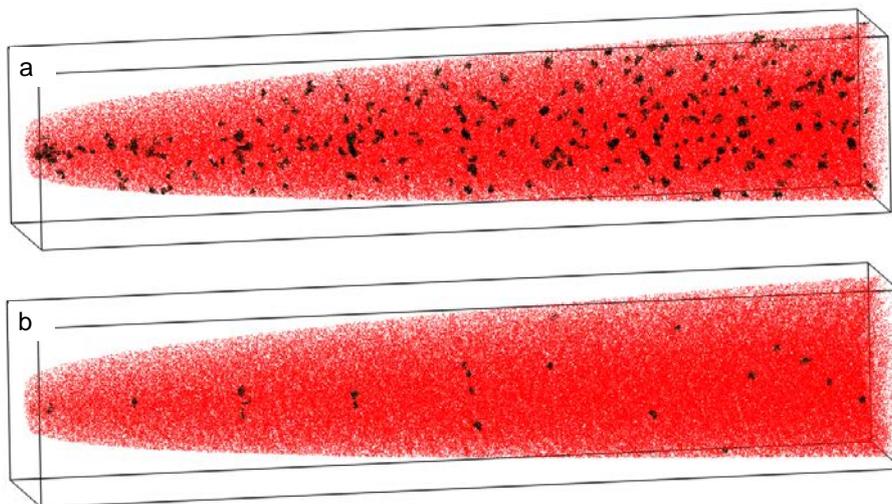


*Figure 3.4 : Reconstructions 3D obtenues sur le produit C à différents temps de vieillissement à 350°C. Les lignes rouges représentent des iso surfaces calculées avec un seuil  $X_{Cr} > 25\%$ . Les points représentent les atomes appartenant aux précipités de phase G (seuil  $X_{Si+Ni} > 15\%$ ).  $V = 40 \times 4 \times 100 \text{ nm}^3$ .*

La taille moyenne et la densité numérique de ces amas sont très dépendantes du seuil de composition choisi. Une valeur trop élevée du seuil ne permet pas d'isoler tous les amas. A contrario, une valeur trop basse fait apparaître des amas de phase G fictifs qui ne sont en fait

que des fluctuations statistiques de concentration de Ni et Si dans les phases  $\alpha$  et  $\alpha'$ . Le seuil de concentration utilisé pour isoler ces amas est donc tel qu'aucun amas fictif n'apparaisse dans une solution solide homogène de même composition que la ferrite de l'acier. Pour une boîte d'échantillonnage de  $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$ , la valeur minimale de ce seuil est  $X_{\text{Ni+Si}} > 15\%$ . La *Figure 3.5* montre clairement qu'un seuil trop élevé, ici 20% (valeur utilisée pour les temps de vieillissement plus longs), ne permet pas d'identifier l'ensemble des amas dans le volume après 2500h de vieillissement.

Après 10 000h de vieillissement, on observe une précipitation homogène importante de particules de phase G dans la ferrite. A partir de ce temps de vieillissement, les particules sont bien définies et beaucoup plus facile à isoler. Leur taille et leur densité numérique sont beaucoup moins sensibles à la valeur du seuil utilisé. Cette précipitation homogène des particules de phase G a déjà été observée dans les aciers pauvres en Mo [5–7]. La figure 3.4 montre que les amas isolés avec ce seuil sont observés aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  comme dans le cas des aciers riches en Mo. La *Figure 3.6* présente les reconstructions de volumes de l'acier C vieilli 10 000h à  $350^\circ\text{C}$ , pour les seuils de 15% et 20%. Le seuil utilisé, 15% ou 20%, n'influe presque pas sur la densité de particules observées, la quasi-totalité des amas ont déjà une composition en Ni et Si bien supérieure à 20% et une taille suffisante pour mesurer leur composition sans convolution importante avec les phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  environnantes. Le seuil influe un peu sur la taille comme le montre les images. Nous avons choisi une valeur de 20% car pour cette valeur, nous n'observons pas de coquille de Fe et de Cr autour des particules. Il permet donc d'identifier et d'isoler l'ensemble des précipités de phase G tout en limitant la présence d'une coquille de fer et de chrome entourant les précipités.



*Figure 3.5 : Reconstructions d'un volume analysé dans la ferrite de l'acier C vieilli 2 500h à  $350^\circ\text{C}$ . a)  $X_{\text{Ni+Si}} > 15\%$ . b)  $X_{\text{Ni+Si}} > 20\%$ .  $V = 41 \times 41 \times 197 \text{ nm}^3$ .*

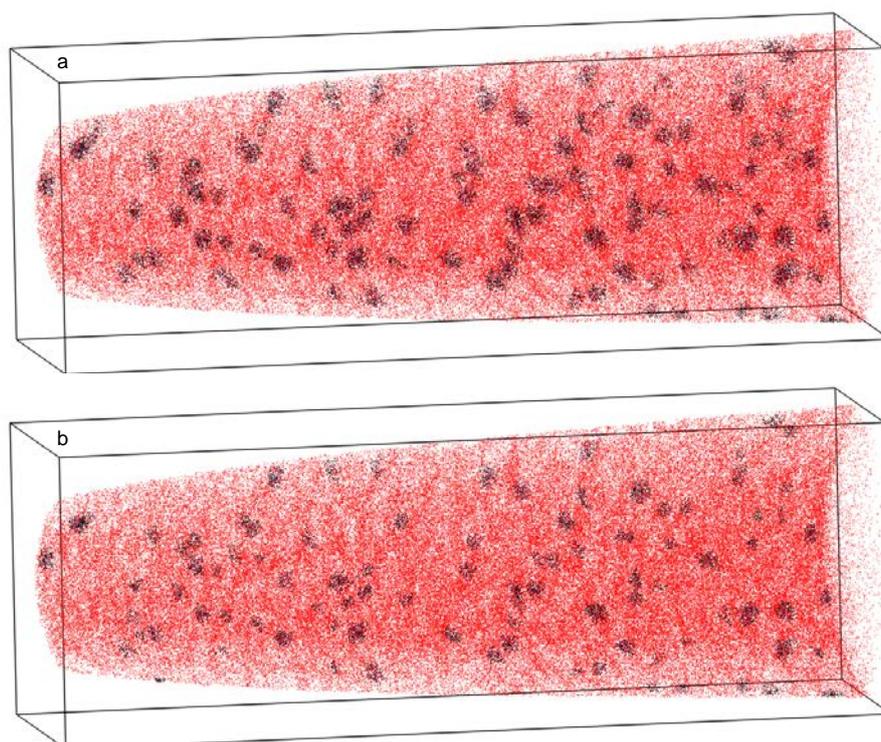


Figure 3.6 : Reconstructions d'un volume analysé dans la ferrite de l'acier C vieilli 10 000h à 350 °C. a)  $X_{Ni+Si} > 15\%$ . b)  $X_{Ni+Si} > 20\%$ . Le fer et le chrome des amas ne sont pas représentés.  $V=36 \times 36 \times 102 \text{ nm}^3$ .

La microstructure de l'acier duplex C vieilli ressemble fortement à celle observée par Pareige et al. [2] et par Novy [1] pour des aciers duplex riches en Mo.

La composition de la ferrite à différents temps de vieillissement est donnée dans le tableau 3.3. Elle est stable au cours du vieillissement, en effet il y a peu de variations de concentrations des principaux éléments chimiques. Si l'on compare la composition de la ferrite à la composition nominale de l'acier (tableau 3.2), on remarque un enrichissement en Cr, Si et Mo et un appauvrissement en Fe, Ni et Mn. Ceci est cohérent avec le caractère respectivement alphagène et gammagène de ces éléments.

Tableau 3.3 : Composition (%at.) de la ferrite de l'acier duplex C.

temps (h)	2 500	10 000	30 000	100 000
Fe	$67,24 \pm 0,96$	$67,20 \pm 0,81$	$66,87 \pm 0,73$	$66,44 \pm 0,96$
Cr	$26,11 \pm 0,12$	$25,46 \pm 0,06$	$26,04 \pm 0,05$	$27,08 \pm 0,05$
Ni	$3,51 \pm 0,97$	$3,97 \pm 0,85$	$3,95 \pm 0,78$	$3,45 \pm 0,98$
Si	$2,56 \pm 0,02$	$2,48 \pm 0,03$	$2,28 \pm 0,02$	$2,25 \pm 0,01$
Mn	$0,21 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$
Mo	$0,03 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$
C	traces	Traces	traces	Traces

## a) Décomposition spinodale

Comme les résultats obtenus pour l'acier C seront comparés à ceux obtenus dans des aciers duplex riches en Mo qui ont été vieillis à différentes températures, l'ensemble des données présentées dans la suite sont tracées en fonction du temps équivalent à 323°C.

Les compositions des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont données dans les tableaux 3.4 et 3.5. Celles-ci ont été déterminées en utilisant la méthode décrite dans la partie 1.2.6.a du chapitre 2. Comme attendu, on note un appauvrissement en chrome des zones  $\alpha$  au profit des zones  $\alpha'$ . Après 100 000h de vieillissement, la concentration en chrome des zones  $\alpha'$  est de 51,91%at. Cette concentration est très inférieure à la limite de solubilité du chrome dans  $\alpha'$  à 350°C estimée par Thermocalc à environ 96%at. Comme le montre l'évolution temporelle de l'amplitude de la décomposition spinodale présentée *Figure 3.7*, l'amplitude évolue toujours au cours du temps après 100 000h. Les compositions d'équilibre ne sont toujours pas atteintes après 100 000h de vieillissement.

Tableau 3.4 : Composition (%at.) des zones  $\alpha$  de l'acier duplex C.

temps (h)	2 500	10 000	30 000	100 000
Fe	77,52 ± 0,30	80,88 ± 0,30	83,09 ± 0,14	87,55 ± 0,45
Cr	16,79 ± 0,27	12,73 ± 0,25	10,74 ± 0,11	8,11 ± 0,37
Ni	3,35 ± 0,13	4,01 ± 0,15	4,07 ± 0,07	2,78 ± 0,23
Si	1,57 ± 0,09	1,50 ± 0,09	1,37 ± 0,04	0,93 ± 0,13
Mn	0,46 ± 0,05	0,33 ± 0,04	0,34 ± 0,02	0,20 ± 0,06
Mo	0,06 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,04 ± 0,03
C	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,02

Tableau 3.5 : Composition (%at.) des zones  $\alpha'$  de l'acier duplex C.

temps (h)	2 500	10 000	30 000	100 000
Fe	55,94 ± 0,16	50,04 ± 0,18	45,81 ± 0,16	42,04 ± 0,17
Cr	36,70 ± 0,16	43,64 ± 0,18	47,07 ± 0,16	51,91 ± 0,17
Ni	3,61 ± 0,06	3,56 ± 0,07	3,13 ± 0,06	2,60 ± 0,06
Si	2,57 ± 0,05	2,53 ± 0,06	2,81 ± 0,05	2,39 ± 0,05
Mn	0,79 ± 0,03	0,66 ± 0,03	0,72 ± 0,03	0,68 ± 0,03
Mo	0,08 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,06 ± 0,01
C	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01

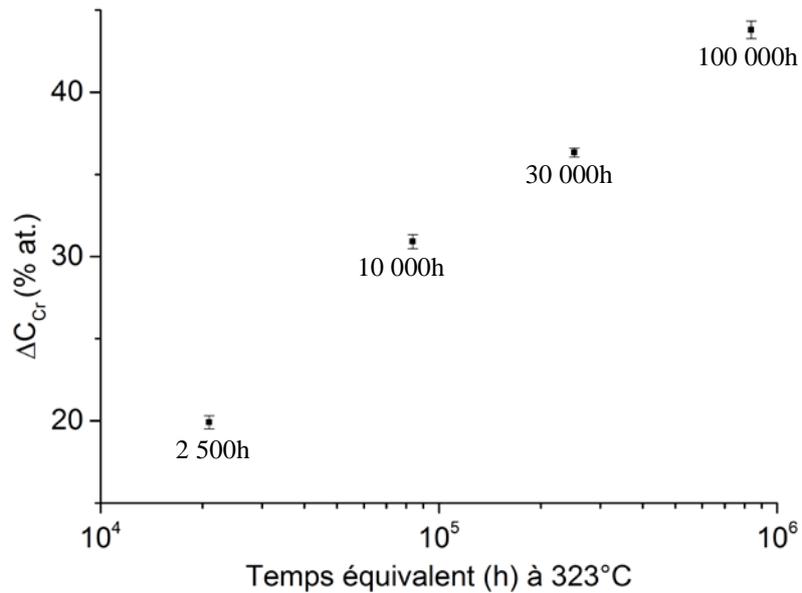


Figure 3.7 : Amplitude de décomposition en fonction du temps de vieillissement pour l'acier duplex C. Les temps de vieillissements à 350°C sont indiqués sur le graphique.

La Figure 3.8 présente l'évolution de la longueur d'onde moyenne de décomposition au cours du vieillissement. On observe une évolution en loi puissance avec un exposant effectif  $n_{\text{eff}} = 0,07$ . L'exposant effectif régissant l'évolution de la longueur d'onde moyenne de décomposition pour l'acier C est donc inférieur à l'exposant attendu pour une démixtion par décomposition spinodale qui est compris entre 0,15 et 0,20.

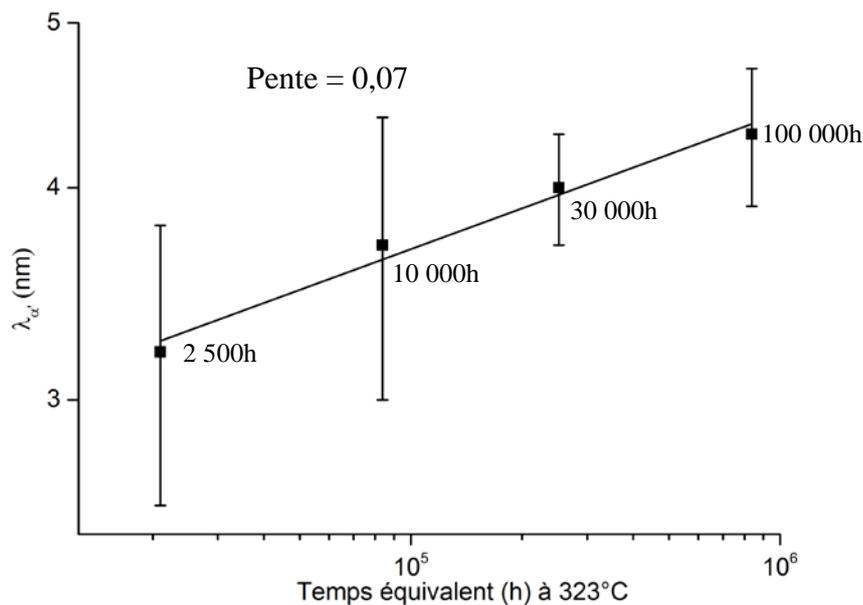
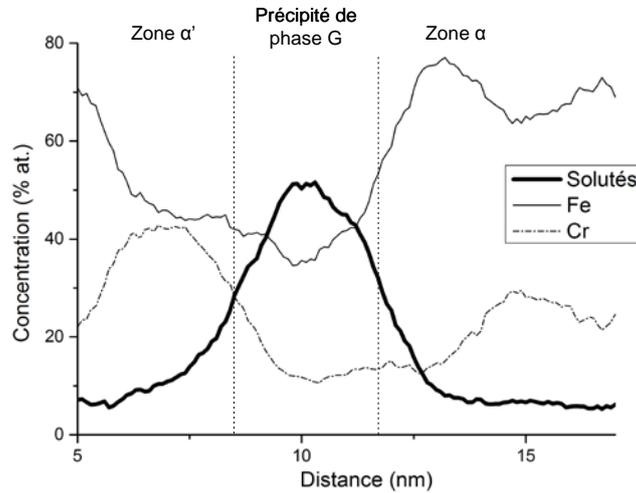


Figure 3.8 : Evolution temporelle de la longueur d'onde moyenne de décomposition pour l'acier C. Les temps de vieillissements à 350°C sont indiqués sur le graphique.

b) Phase G

La *Figure 3.9* présente des profils de concentration tracés au travers des interfaces  $\alpha'$ /phase G/ $\alpha$  dans la ferrite de l'acier C. Ces profils confirment la localisation des précipités entre les zones  $\alpha$  et les zones  $\alpha'$ .



*Figure 3.9 : Profils de concentration du Fe, Cr et des solutés (Ni et Si) au travers des interfaces  $\alpha'$ /phase G/ $\alpha$  dans la ferrite de l'acier C vieilli 100 000h.*

La composition de la phase G dans la ferrite de l'acier C pour les différents temps de vieillissement est donnée dans le tableau 3.6. On note un enrichissement en éléments G-gènes entre 2 500h et 10 000h. Après 10 000h, on note toujours un enrichissement progressif en silicium et un appauvrissement en fer, les concentrations des autres éléments sont stables.

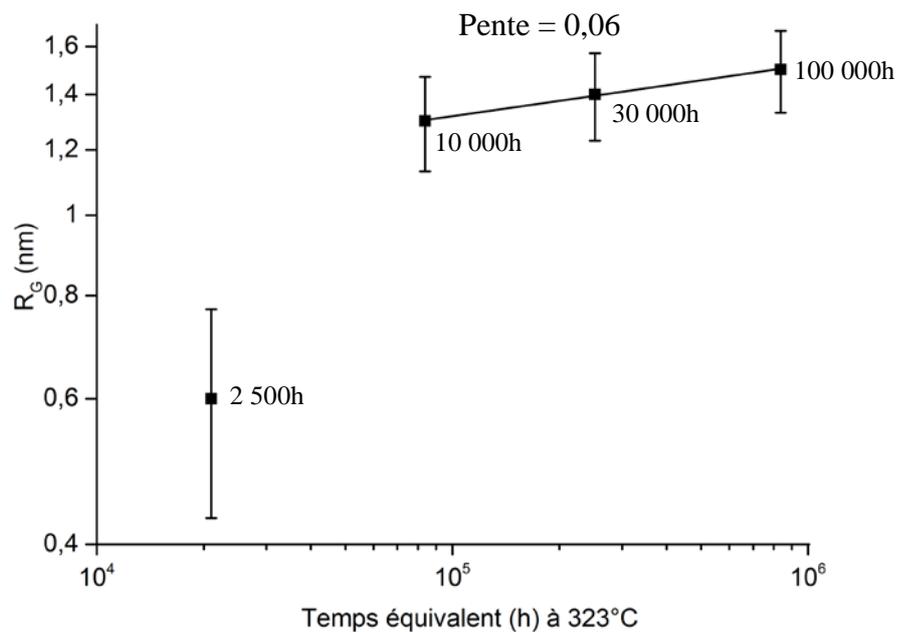
Ces observations sont en accord avec l'hypothèse de Mateo et al. [8] selon laquelle la formation de la phase G aurait lieu en deux étapes :

- rejet des éléments G-gènes des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  qui se développent par décomposition spinodale, ce qui enrichit les interdomaines  $\alpha/\alpha'$  par ces éléments.
- puis formation de précipités de phase G lorsqu'une concentration critique est atteinte.

*Tableau 3.6 : Composition (%at.) de la phase G de l'acier duplex C*

temps (h)	2 500	10 000	30 000	100 000
Fe	54,28 ± 2,18	45,24 ± 1,61	40,52 ± 0,61	39,35 ± 0,96
Cr	15,49 ± 1,58	10,58 ± 0,99	10,51 ± 0,38	11,19 ± 0,62
Ni	16,63 ± 1,63	26,54 ± 1,43	26,92 ± 0,55	27,07 ± 0,87
Si	10,87 ± 1,36	12,49 ± 1,07	14,75 ± 0,44	15,75 ± 0,72
Mn	1,96 ± 0,61	4,42 ± 0,66	6,51 ± 0,31	5,71 ± 0,45
Mo	0,24 ± 0,21	0,21 ± 0,15	0,14 ± 0,05	0,17 ± 0,08

L'évolution du rayon moyen des précipités de phase G est présentée *Figure 3.10*. Les précipités observés à 2 500h de vieillissement sont encore très petits. Ils ne suivent pas la loi puissance observée après 10 000h de vieillissement. Compte tenu de ce fait et de ce qui a été dit sur la précipitation de la phase G à 2 500h, la mesure de rayon moyen à ce temps de vieillissement ne sera pas prise en compte pour l'estimation de l'exposant effectif de l'évolution du rayon des précipités. A partir de 10 000h, on observe une loi puissance avec un exposant effectif quasiment identique à celui obtenu pour la longueur d'onde.



*Figure 3.10 : Evolution temporelle du rayon moyen des précipités de phase G pour l'acier C. Les temps de vieillissements à 350°C sont indiqués sur le graphique.*

L'évolution temporelle de la densité numérique d'amas est donnée *Figure 3.11*. Deux régimes sont visibles : il y a une augmentation de la densité jusqu'à 30 000h à 350°C (250 000h en temps équivalent à 323°C) puis une diminution pour les temps plus longs. Deux régimes sont également observés pour l'évolution de la fraction volumique de phase G (*Figure 3.12*). La fraction volumique augmente jusqu'à atteindre un plateau à 1,6% à partir de 30 000h de vieillissement à 350°C.

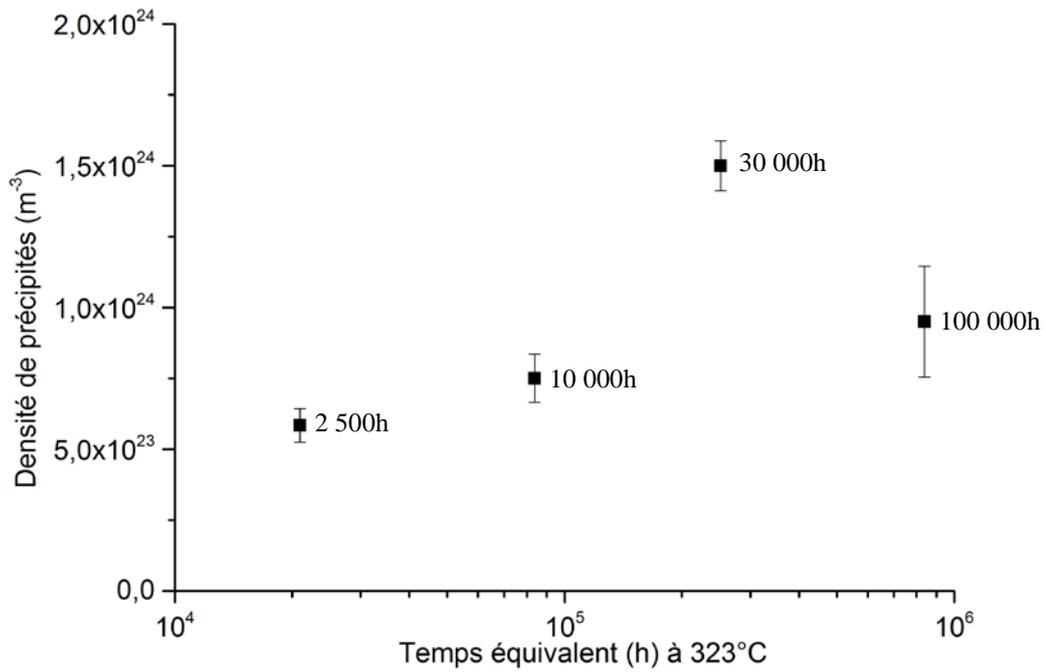


Figure 3.11 : Evolution temporelle de la densité numérique de précipités de phase G pour l'acier C. Les temps de vieillissements à 350°C sont indiqués sur le graphique.

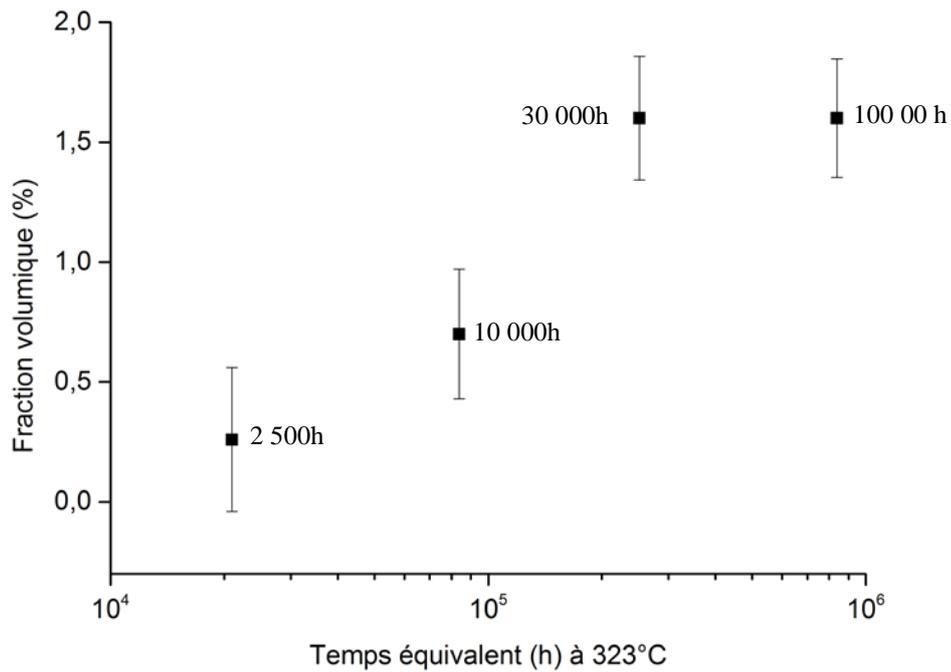


Figure 3.12 : Evolution temporelle de la fraction volumique de phase G pour l'acier C. Les temps de vieillissements à 350°C sont indiqués sur le graphique.

#### 1.1.4. Comparaison à la cinétique de décomposition dans les aciers riches en Mo - Discussion

Dans cette partie, nous comparons les résultats présentés précédemment à ceux obtenus sur les produits riches en Mo.

La première différence importante entre les deux types de nuance concerne la composition et notamment les concentrations nominales en Ni et Mo. Les aciers riches en Mo sont également plus riches en Ni (tableau 3.2). Pour les compositions étudiées et les traitements d'hypertrempe appliqués, les aciers riches en Mo ont une fraction volumique plus élevée en ferrite (de 19% à 30%) que l'acier C sans Mo (12%). La ferrite des aciers riches en Mo contient également plus de Ni: la ferrite de l'acier C a une concentration en Ni comprise entre 3,5 %at. et 4 %at (tableau 3.3) alors que dans les produits riches en Mo, cette concentration est d'environ 5,5 %at. [1]. La différence de composition nominale se retrouvant aussi dans la ferrite de ces aciers, il est donc légitime de considérer que le Ni et le Mo doivent avoir un rôle dans les différences de comportements observées dans la littérature pour la ferrite des deux types de produits. Cela étant dit, dans la suite, quand on parlera d'aciers riches en Mo ou pauvres en Mo, cela signifiera aciers dont la ferrite est riche en Mo et Ni ou pauvre en Mo et Ni respectivement.

Dans la suite nous allons voir quelles sont les différences d'évolution temporelle de la décomposition spinodale et de la précipitation de phase G pour les deux types d'acier.

#### a) Décomposition spinodale

Trois paramètres permettent de suivre l'évolution des fluctuations de concentration en Cr : le paramètre V, l'amplitude  $\Delta C_{Cr}$  et la FDR (voir chapitre 2). Les *Figure 3.13*, *Figure 3.14* et *Figure 3.15* présentent l'évolution de ces trois paramètres dans le cas des aciers A et B qui sont riches en Mo et l'acier C, pauvre en Mo. Ces trois paramètres montrent que les fluctuations de concentration en Cr sont plus importantes dans les aciers A et B (riches en Mo) que dans l'acier C (pauvre en Mo). La figure 3.12 montre que l'amplitude mesurée pour l'acier C est de 5 à 10% plus faible que celle mesurée pour l'acier A selon le temps de vieillissement.

La *Figure 3.16* présente l'évolution temporelle du paramètre V pour l'ensemble des aciers duplex que nous avons étudiés au laboratoire. Excepté l'acier C, tous sont des aciers riches en Mo. Ce graphique montre que les points associés à l'acier C se situent dans la partie basse du faisceau de points confirmant que les fluctuations de concentration en Cr sont plus faibles dans l'acier C que dans les aciers riches en Mo. Néanmoins, ce graphique ne met pas en évidence un comportement distinct entre les aciers avec Mo et l'acier C. Il serait intéressant de mesurer les FDR et les amplitudes de concentration pour tous les aciers afin d'étudier la

sensibilité des différents paramètres à l'évolution des fluctuations de concentration. En effet, il est très probable que la FDR et l'amplitude soient plus sensibles car ils ne prennent en compte que les zones les plus riches en Cr alors que le paramètre V prend en compte la répartition de l'ensemble des atomes de chrome, c'est donc une moyenne sur les zones  $\alpha$ , les zones  $\alpha'$ , la phase G et les interfaces.

La différence d'amplitude peut avoir une origine cinétique ou une origine thermodynamique. Nous n'avons pas de réponse à ce stade du travail. Une étude complète des cinétiques de précipitation dans des alliages modèles de différentes compositions pourrait peut-être permettre de répondre à cette question. Nous aborderons ce point dans la dernière partie du chapitre.

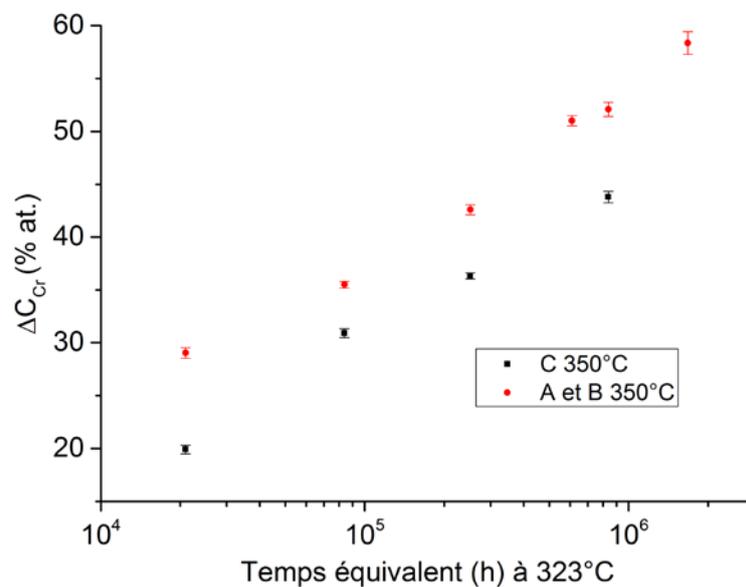


Figure 3.13 : Amplitude de décomposition en fonction du temps de vieillissement pour les aciers duplex A, B et C.

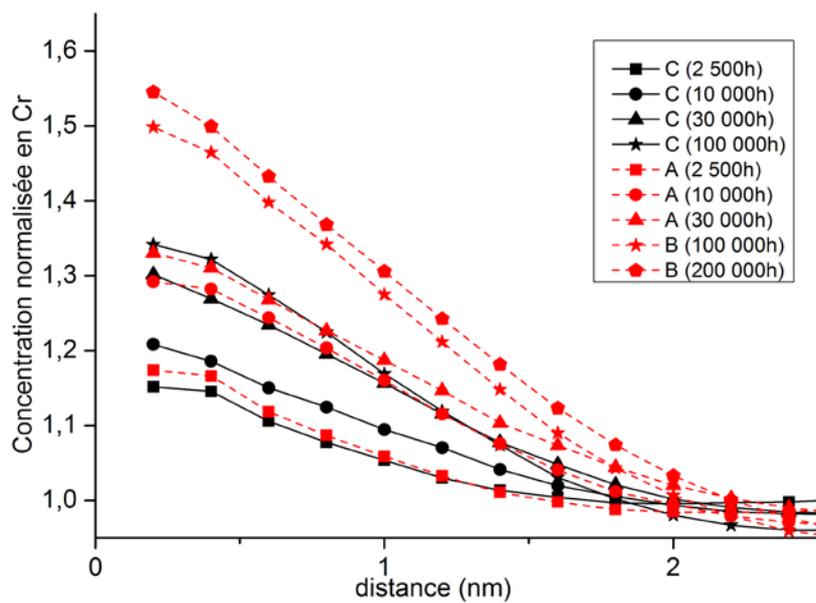


Figure 3.14 : FDR du chrome dans la ferrite des aciers duplex A et C.

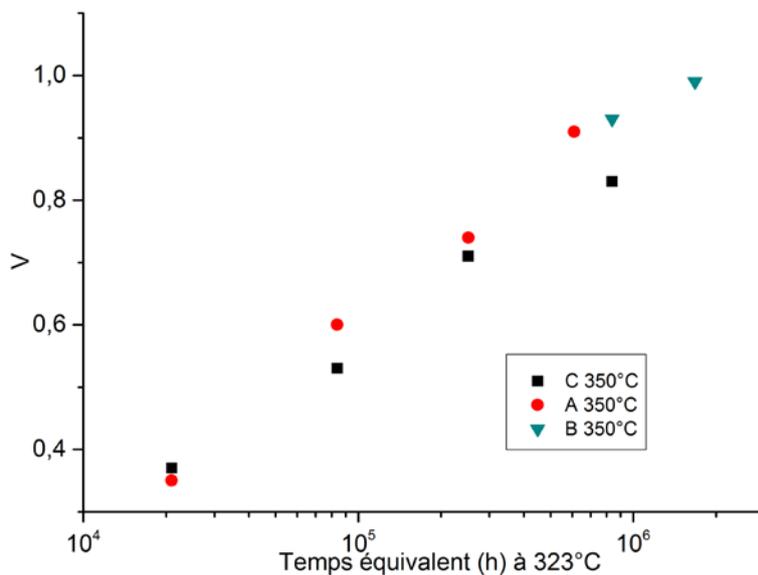


Figure 3.15 : Evolution temporelle du paramètre V pour différents aciers A, B et C.

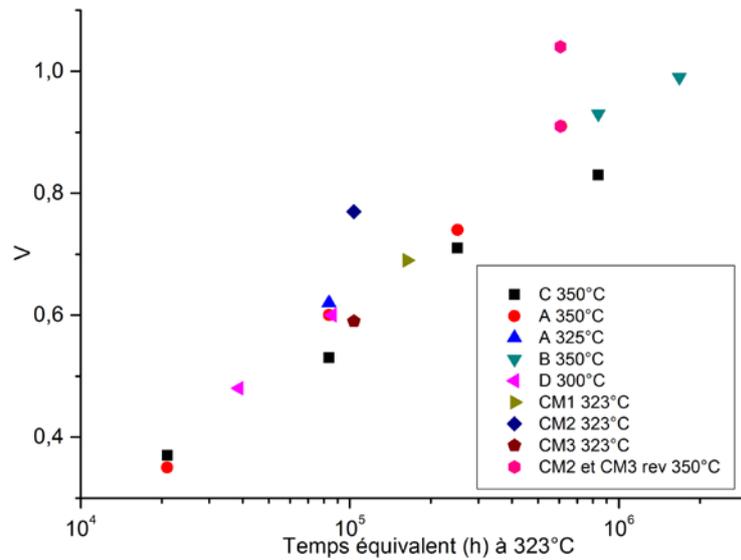


Figure 3.16 : Evolution temporelle du paramètre V pour différents aciers duplex.

La longueur d'onde de décomposition a été tracée en fonction du temps de vieillissement pour l'ensemble des aciers duplex étudiés sur la Figure 3.17.

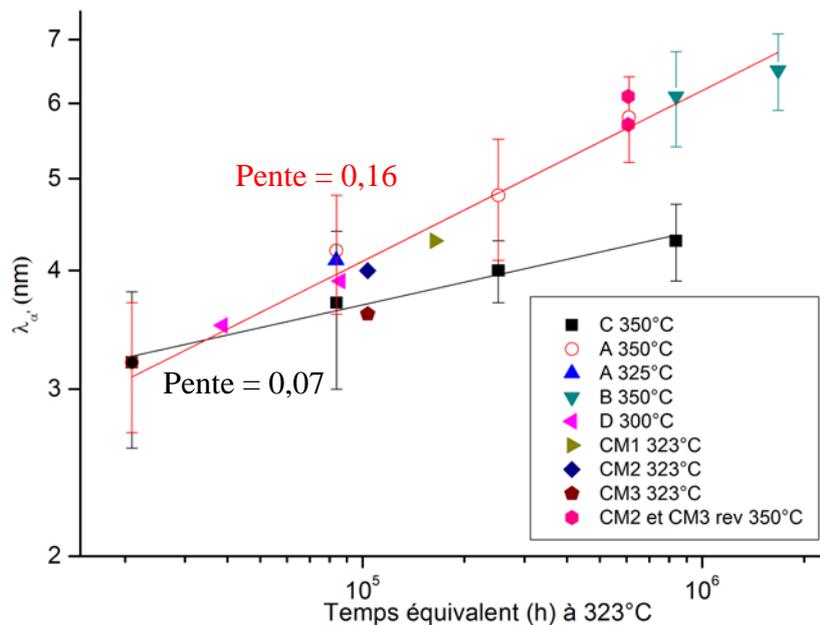


Figure 3.17 : Evolution temporelle de la longueur d'onde moyenne de décomposition pour l'ensemble des aciers duplex étudiés.

A 2 500h de vieillissement, la longueur d'onde de la décomposition spinodale dans la ferrite de l'acier C est la même que pour la ferrite de l'acier A. Plus le temps de vieillissement augmente, plus l'écart de longueur d'onde entre l'acier C et les autres aciers augmente. Comme dans le cas des aciers avec Mo, l'évolution de longueur d'onde suit une loi puissance. Cependant, les mesures montrent que l'exposant effectif est beaucoup plus faible dans le cas de l'acier C. Il vaut 0,07 pour l'acier C alors qu'il vaut 0,16 pour les aciers riches en Mo. C'est la première fois qu'une telle différence est observée entre deux cinétiques de

décomposition spinodale dans les aciers duplex. Mais, c'est également la première fois, à notre connaissance qu'une cinétique a été étudiée dans un acier sans Mo.

Comme expliqué dans le chapitre I, d'après la théorie de Huse, l'évolution temporelle de la largeur de la structure interconnectée ( $R_{\alpha}(t)$ ) aux temps longs doit suivre la loi :

$$R_{\alpha}(t) = A + B_H t^{1/3} \quad (3.1)$$

Des travaux de diffusion de neutron sur le système MnCu [9] ont montré que cette loi était également suivie par la longueur d'onde. La *Figure 3.18* présente l'évolution de la longueur d'onde pour les aciers C et A en fonction de  $t^{1/3}$ . Pour l'acier A, on observe effectivement une tendance linéaire dès 2 500h de vieillissement à 350°C. En revanche la courbe correspondant à l'acier C ne semble linéaire qu'après 10 000h à 350°C. Cela confirme que la cinétique de décomposition spinodale dans la ferrite du produit C est différente de celle qui est observée dans les autres aciers duplex avec Mo.

A ce stade, deux questions se posent :

- Est-ce que la cinétique différente observée dans l'acier C est le reflet de tous les aciers pauvres en Mo et à faible teneur en Ni? Il paraît essentiel de prévoir l'étude d'autres aciers pauvres en Mo pour confirmer ou non ce point.
- Comment expliquer un exposant effectif aussi faible ? Différentes hypothèses sont abordées ci-dessous.

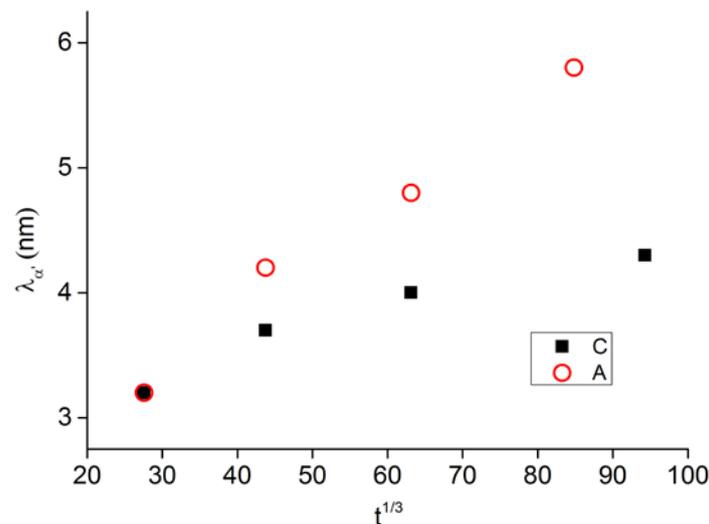


Figure 3.18 : Evolution de la longueur d'onde en fonction de  $t^{1/3}$  pour les aciers C et A.

D'après les théories sur la décomposition spinodale, deux origines peuvent être évoquées pour expliquer l'existence d'un exposant effectif faible :

- La cinétique suit la théorie linéaire CH qui prévoit une évolution temporelle nulle de la longueur d'onde.
- Les effets de trempe sont importants dans l'acier, ce qui ralentit la décomposition [10]. On a en effet montré qu'il y avait des fluctuations de concentration dans la ferrite avant traitement thermique. Néanmoins, il est important de remarquer que de telles fluctuations ont aussi été observées dans l'acier A de référence alors pourquoi les effets seraient différents selon l'acier considéré? Dans le chapitre 4, nous étudions l'influence de la trempe sur la cinétique de décomposition par simulation Monte Carlo pour tenter d'apporter une réponse sur ce point.

Pour tester si la cinétique de décomposition spinodale observée dans l'acier duplex C suit la théorie linéaire CH, nous avons traité des résultats de DNPA obtenus sur l'acier C fournis par le département Matériaux et Mécaniques des Composants (MMC) d'EDF R&D. Il n'a pas été possible d'ajuster les spectres par cette théorie.

Pour comparaison, nous avons également traité ceux obtenus sur l'acier A. Ces résultats nous ont été fournis bruts et hormis les mesures de longueurs d'onde, tous les procédés de normalisation et de traitement qui vont être exposés ci-après ont été effectués dans le cadre de ce travail. Les spectres DNPA mesurés sur les aciers duplex C et A sont présentés *Figure 3.19*. Ces résultats sont typiques de la caractérisation de l'évolution de la décomposition spinodale par DNPA avec deux tendances très marquées. D'une part, l'augmentation de l'intensité liée à l'augmentation de la fraction volumique et de la concentration des objets diffusants. Et d'autre part le décalage des spectres vers les petits vecteurs d'onde, traduisant l'augmentation de la longueur d'onde de la décomposition spinodale. Ces spectres ont été normés en prenant en compte certains facteurs tels que les paramètres expérimentaux de mesures (notamment liés au réglage du spectromètre) et un paramètre matériau qui est le pourcentage de ferrite contenue dans l'acier analysé. Ce dernier est extrêmement important puisque l'acier C contient environ 12% de ferrite alors que l'acier A en contient environ 30%.

L'information la plus directe que l'on peut extraire de ces spectres DNPA est la longueur d'onde moyenne de décomposition qui correspond au vecteur d'onde  $k_m$  pour lequel l'intensité mesurée est maximale :  $\lambda=2\pi/k_m$ . Les longueurs d'onde issues des spectres de la

Figure 3.19 sont réunies dans le tableau 3.7, celles-ci sont comparées aux valeurs obtenues par SAT3D. Les résultats obtenus par DNPA sont en accord avec ceux obtenus par SAT3D.

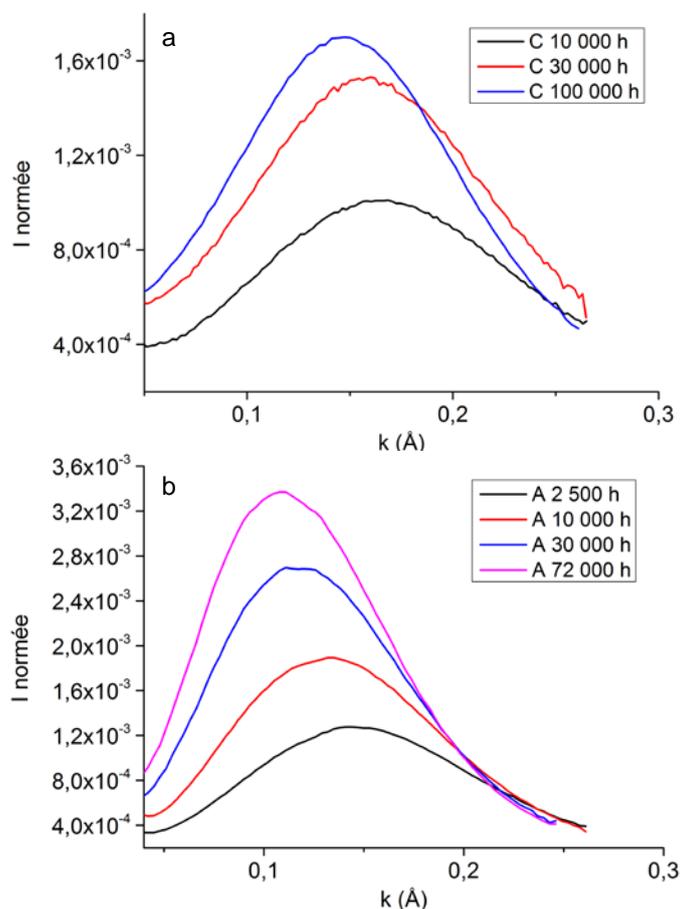


Figure 3.19 : Spectres DNPA des aciers a) C et b) A.

Tableau 3.7 : Longueurs d'onde (nm) de la décomposition spinodale pour la ferrite des aciers C et A mesurées par DNPA et SAT 3D.

	Acier C			Acier A			
	10 000h	30 000h	100 000h	2 500h	10 000h	30 000h	72 000h
DNPA	3,9	4,1	4,3	4,3	4,7	5,4	5,8
SAT 3D	3,7	4	4,3	3,2	4,2	4,8	5,8

Il n'a pas été possible d'ajuster ces spectres par la théorie linéaire CH. Il apparaît donc clairement que la théorie linéaire CH ne peut être à l'origine de la faible évolution de la longueur d'onde. Il est donc nécessaire de prendre en compte des effets non linéaires. Nous avons donc considéré la théorie CHC qui prend en compte les effets associés aux fluctuations thermiques.

L'application de la théorie CHC pour traiter les spectres DNPA des alliages Fe-Cr a été proposée par Bley [11]. Cette méthode consiste à partir de l'équation 1.17 du chapitre 1 en

posant  $B = \frac{\partial^2 F}{\partial C^2}$  et en exprimant le terme de Cook par  $\frac{RT}{C(1-C)}$ . On obtient ainsi :

$$\frac{dS(\mathbf{k}, t)}{dt} = -M\mathbf{k}^2 \left\{ \left[ B + 2K\mathbf{k}^2 \right] S(\mathbf{k}, t) - \frac{RT}{C(1-C)} \right\} \quad (3.2)$$

En posant comme hypothèse que B, K et M sont indépendants du temps, l'équation (3.2) admet comme solution :

$$S(\mathbf{k}, t) = \left\{ S(\mathbf{k}, 0) - \frac{RT}{C(1-C)(B + 2K\mathbf{k}^2)} \right\} \exp\{-2k^2Mt(B + 2K\mathbf{k}^2)\} + \frac{RT}{C(1-C)(B + 2K\mathbf{k}^2)} \quad (3.3)$$

Les ajustements des spectres DNPA suivant cette méthode pour le produit C et le produit A, sont présentés sur la *Figure 3.20* et la *Figure 3.21* et les paramètres d'ajustements sont reportés dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Paramètres d'ajustement des spectres DNPA pour les aciers C et A

	Acier C			Acier A			
	10 000h	30 000h	100 000h	2 500h	10 000h	30 000h	72 000h
B (J.mol <sup>-1</sup> )	1,33x10 <sup>4</sup>	-2,95x10 <sup>4</sup>	-1,60x10 <sup>4</sup>	-5,25x10 <sup>3</sup>	-8,58x10 <sup>3</sup>	-1,22x10 <sup>4</sup>	-1,06x10 <sup>4</sup>
K (J.mol <sup>-1</sup> .Å <sup>2</sup> )	2,03x10 <sup>6</sup>	2,70x10 <sup>6</sup>	1,41x10 <sup>6</sup>	6,30x10 <sup>5</sup>	6,02x10 <sup>5</sup>	7,67x10 <sup>5</sup>	7,81x10 <sup>5</sup>
MRT/C(1-C) (Å <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,69x10 <sup>-7</sup>	5,58x10 <sup>-8</sup>	4,69x10 <sup>-8</sup>	3,85x10 <sup>-6</sup>	1,59x10 <sup>-6</sup>	6,68x10 <sup>-7</sup>	3,60x10 <sup>-7</sup>

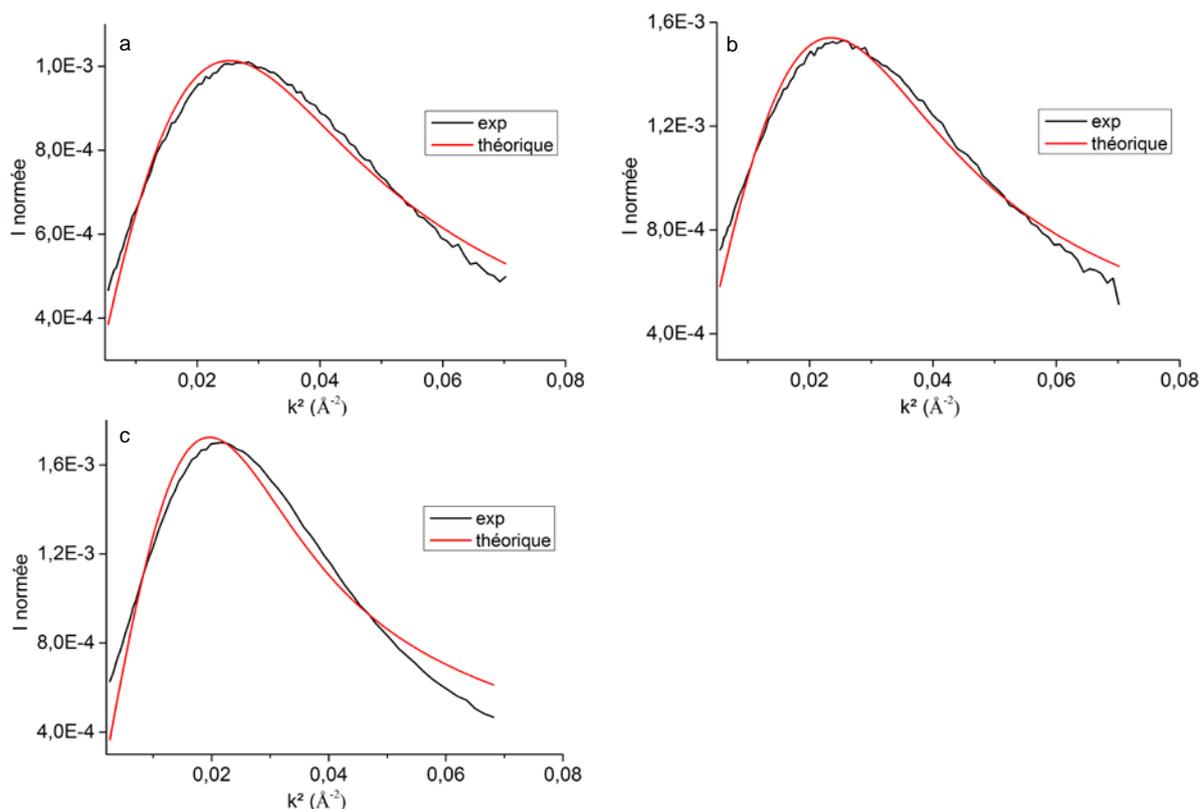


Figure 3.20 : Ajustement des spectres DNPA pour l'acier C par la théorie CHC. a) 10 000h, b) 30 000h et c) 100 000h.

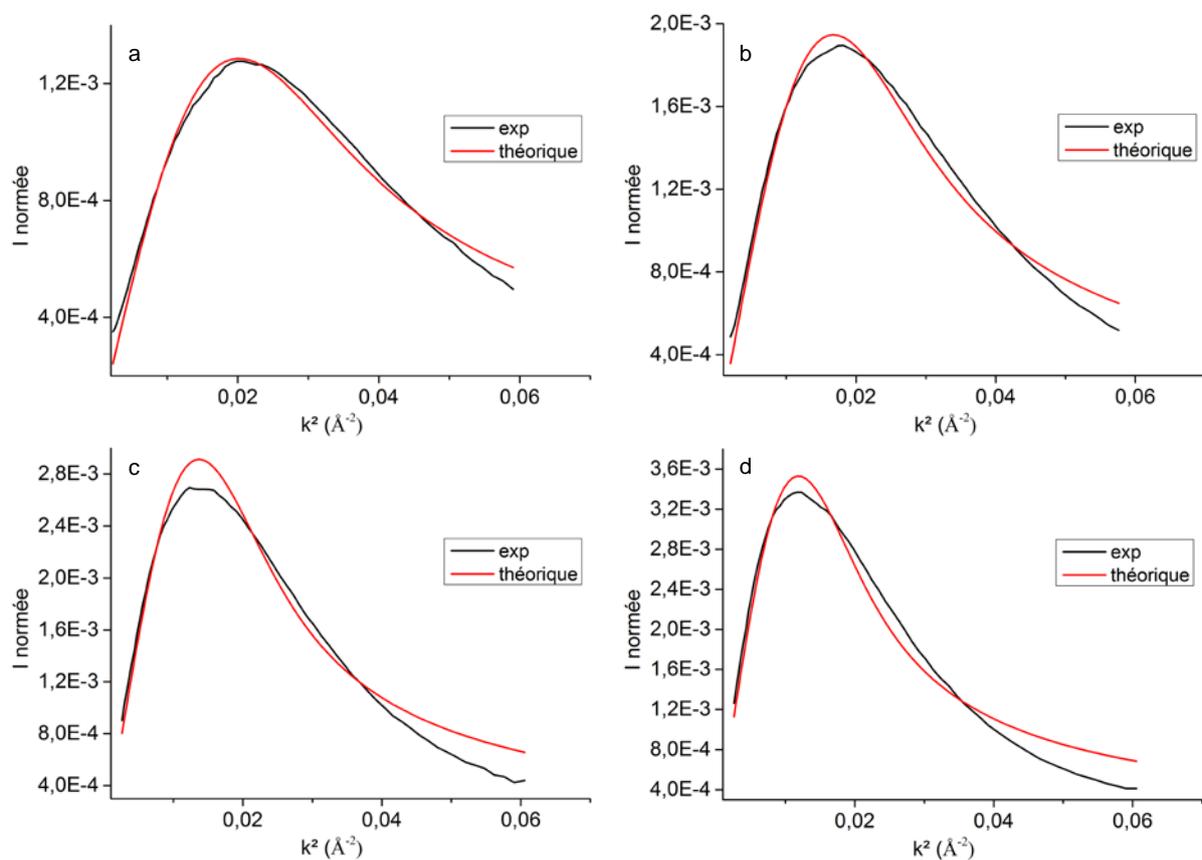


Figure 3.21 : Ajustement des spectres DNPA pour l'acier A par la théorie CHC. a) 2 500h, b) 10 000h, c) 30 000h et d) 72 000h.

Comme le montrent les figures, la qualité des ajustements se dégrade avec le temps de vieillissement que ce soit pour l'acier C ou pour l'acier A. De plus, les paramètres d'ajustements utilisés ne sont pas constants avec le temps (tableau 3.8). Et enfin, contrairement à ce qui est prévu par la théorie CHC, l'ensemble des spectres DNPA d'une même cinétique ne se croisent pas en un même point aux grandes valeurs de  $k$ . Ceci montre que d'autres effets non linéaires que les fluctuations de concentration thermiques doivent être pris en compte. Ceci peut être confirmé en traçant  $R(k)/k^2$  en fonction de  $k^2$  (Figure 3.22). Pour rappel  $R(k)/k^2$  est homogène à un coefficient de diffusion effectif. C'est pour cette raison qu'il est aussi noté  $D_{\text{eff}}$ . Son expression est donnée ci-dessous :

$$\frac{R(\mathbf{k})}{\mathbf{k}^2} = D_{\text{eff}} = -D_0 \left( 1 - \frac{\mathbf{k}^2}{k_c^2} \right) + \frac{RT}{C(1-C)S(\mathbf{k}, t)} \quad (3.4)$$

$D_0 = MB$  et  $k_c = (-B/2K)^{1/2}$  est le vecteur d'onde critique.

Contrairement à ce qui est prévu par la théorie CHC, les courbes ne se coupent pas en des points  $k_c$  et  $D_0$  uniques. L'allure des courbes présentées Figure 3.22 confirme la présence d'effets non-linéaires importants ayant une origine autre que celle prévue par la théorie CHC. Les courbes obtenues dans ce travail semblent plus proches de celles obtenues par Carmesin et al. [33] qui considéraient les effets de trempe. Ceci est cohérent avec les expériences de SAT3D sur les aciers non vieillis qui montrent la présence de germes riches en chrome.

On confirme donc clairement ici que ni la théorie linéaire CH ni la théorie CHC ne peuvent être appliquées aux aciers étudiés et que les effets non linéaires liés à la trempe sont très probablement importants. Ceci est en accord avec la littérature. En effet, comme on l'a reporté dans le chapitre 1, la théorie linéaire CH n'a jamais permis (à notre connaissance) de reproduire les caractéristiques des spectres DNPA pour les alliages métalliques. Le faible exposant effectif mesuré dans le cas de l'acier C ne peut donc pas être expliqué par la théorie linéaire CH. Reste la piste des effets de trempe qui sera étudiée dans le chapitre 4 comme nous l'avons indiqué précédemment.

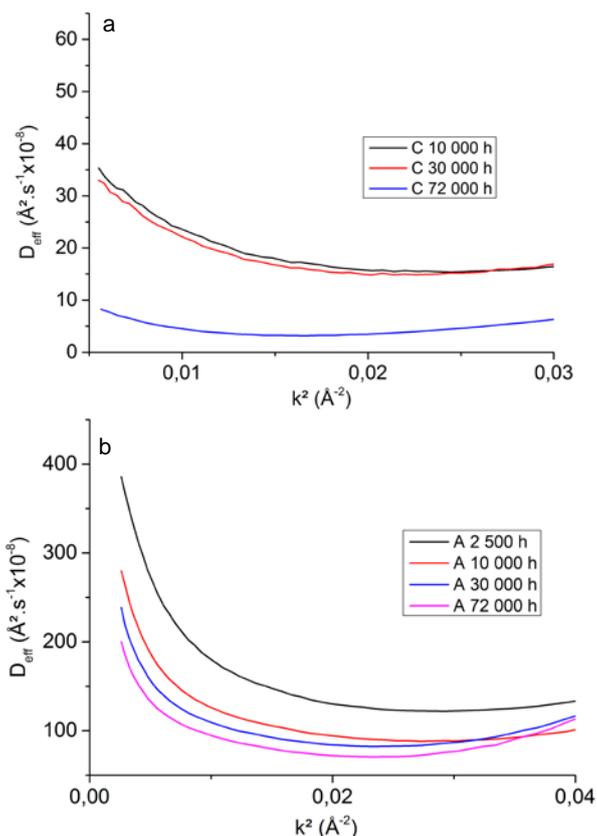


Figure 3.22 :  $D_{eff}=R(k)/k^2$  en fonction de  $k^2$  pour a) l'acier C et b) l'acier A.

### b) Précipitation de phase G

Les précipités de phase G dans la ferrite de l'acier C se forment au niveau des interfaces  $\alpha/\alpha'$ , comme pour les aciers riches Mo. De plus, comme dans le cas des aciers riches en Mo, l'exposant effectif de l'évolution du rayon des précipités est le même exposant effectif que celui de la longueur d'onde de la décomposition spinodale (Figure 3.23) i.e. 0,07. La synergie connue entre la décomposition spinodale et la précipitation de phase G pour les aciers riches en Mo [1,2,12] existe donc aussi pour l'acier C.

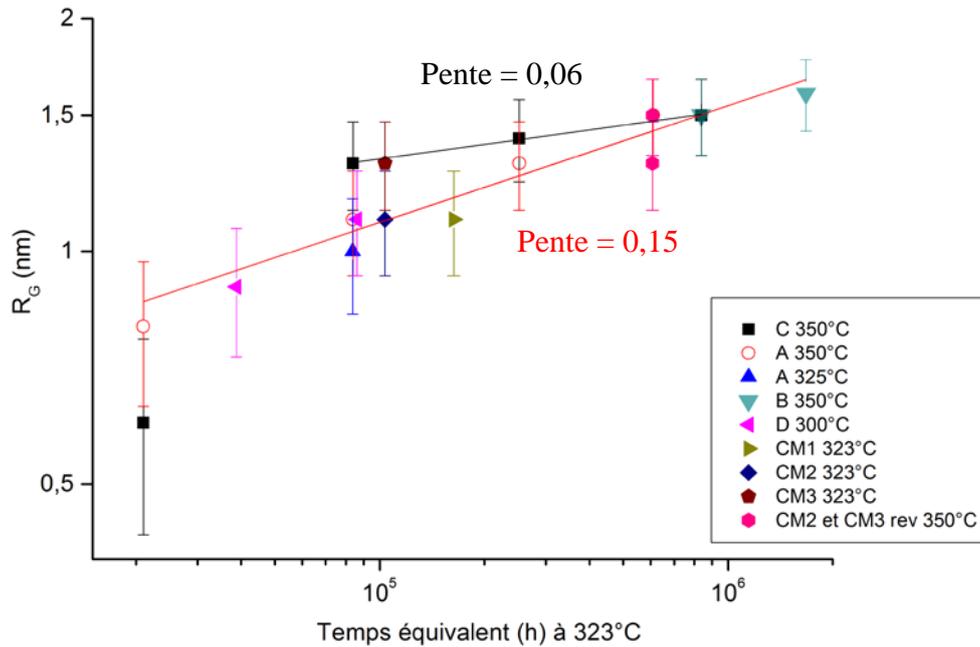


Figure 3.23 : Evolution temporelle du rayon moyen des précipités de phase G pour différents aciers duplex.

L'évolution de la densité numérique de précipités de phase G (Figure 3.24) et la fraction volumique de phase G (Figure 3.25) montrent que la précipitation est beaucoup moins intense dans la ferrite de l'acier C (d'un facteur variant de 5 à 9 selon le temps de vieillissement). Ceci est lié à la teneur plus faible en éléments G-gènes dans la ferrite de l'acier C qui est d'environ 6,5%at. contre environ 8,5%at. pour les aciers riches en Mo.

D'après ces figures, on peut isoler deux régimes distincts communs à toutes les cinétiques :

- Une augmentation à la fois de la densité de particules et de la fraction volumique jusqu'à environ 250 000h en temps équivalent à 323°C, qui correspond à la germination et la croissance des précipités de phase G.
- A partir de 250 000h de temps équivalent à 323°C, on observe simultanément une diminution de la densité de précipités et l'apparition d'un comportement asymptotique de la fraction volumique. Ceci est dû à la mise en place d'un régime de coalescence. Il est intéressant de noter que ce régime de coalescence n'est pas associé à l'exposant effectif classique de 1/3 mais que l'exposant demeure inchangé. Il est soit de 0,06 pour l'acier C ou de 0,16 pour les aciers riches en Mo. L'explication de ce comportement particulier va être apportée dans le chapitre 4 grâce aux simulations Monte Carlo que nous avons effectuées.

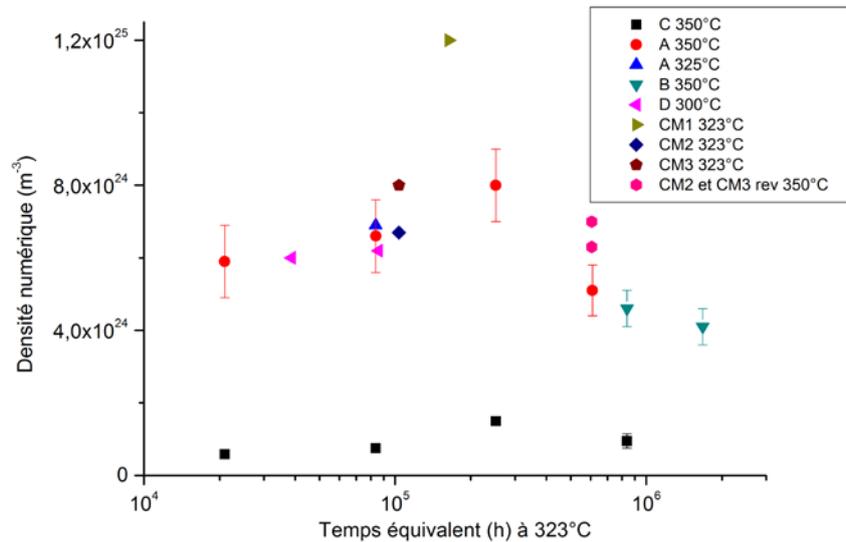


Figure 3.24 : Evolution temporelle de la densité numérique de précipités de phase G pour différents aciers duplex.

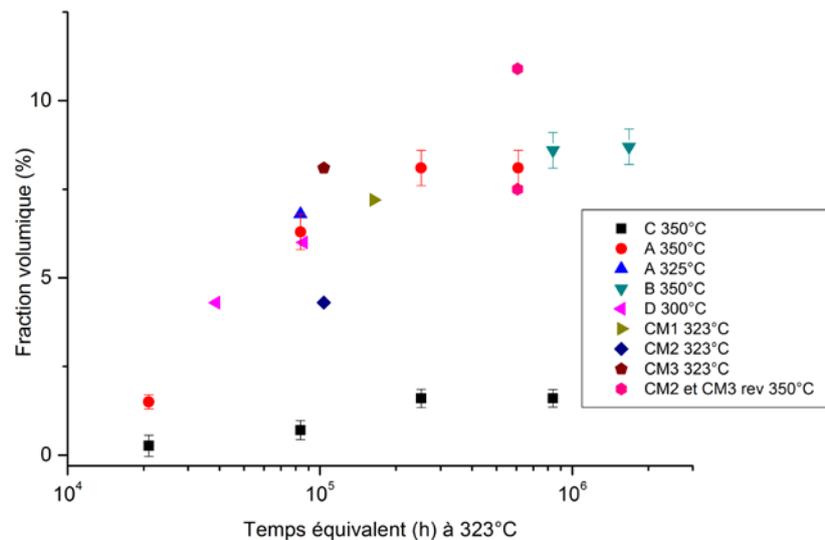


Figure 3.25 : Evolution temporelle de la fraction volumique de phase G pour différents aciers duplex.

Il est remarquable de constater que le régime de coalescence apparaît après des temps de vieillissement quasi-identiques dans l'acier C et dans les aciers avec Mo malgré le fait que la décomposition spinodale et l'évolution de la taille des précipités ne présentent pas les mêmes exposants effectifs. Des études cinétiques sur d'autres aciers pauvres en Mo devraient permettre de généraliser ou non ce comportement à tous les aciers duplex.

Pour résumer les points importants. La comparaison de la cinétique dans l'acier pauvre en Mo à celles observées dans des aciers riches en Mo a permis de mettre en évidence les différences significatives suivantes:

- L'amplitude de concentrations en Cr est plus importante dans les aciers riches en Mo que dans l'acier pauvre en Mo étudié.
- La longueur d'onde de décomposition évolue avec un exposant effectif beaucoup plus faible (0,07) dans l'acier C que dans les aciers riches en Mo (0.16). De plus les longueurs d'onde sont plus faibles dans l'acier C.
- L'intensité de précipitation de la phase G dans l'acier C est plus faible que dans les aciers riches en Mo d'un facteur variant de 5 à 9.

Cette étude a également montré que certains comportements sont identiques dans les deux familles d'aciers:

- Il y a une synergie entre la décomposition spinodale et la précipitation de la phase G.
- La coalescence des particules de phase G intervient après des temps de vieillissement similaires.

Dans la suite, nous allons tenter de comprendre quelles sont les conséquences des différences microstructurales et chimiques observées sur les propriétés mécaniques de la ferrite des différents aciers duplex étudiés

## 1.2. Lien microstructure – propriétés mécaniques

De nombreux essais sont disponibles pour caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau, les plus utilisés étant les essais de dureté, les essais de traction, les mesures de résilience, de tenacité ou encore les essais de fluage. L'inconvénient majeur des trois derniers essais cités est que ce sont des essais globaux, effectués sur des volumes de matière relativement importants. Dans le cas des aciers duplex, cela implique qu'ils testent l'ensemble de la microstructure, c'est-à-dire la ferrite, l'austénite et les joints d'interphases. Les résultats de ces essais ne sont donc pas le reflet de ce qui se passe uniquement dans la ferrite, il est donc difficile de les relier à l'évolution de la microstructure de la ferrite observée

expérimentalement. C'est pour cette raison qu'il a été décidé d'utiliser les essais de microdureté Vickers (dans la ferrite) pour quantifier l'évolution des propriétés mécaniques pendant le vieillissement.

Les mesures de microdureté effectuées sur la ferrite des aciers duplex sont compilées sur la *Figure 3.26* et la *Figure 3.27*. Les mesures sur l'acier C ont été réalisées dans le cadre de ce travail de thèse et les mesures sur les autres aciers ont été effectuées par EDF R&D. Sur ce graphique on peut noter la présence de données mesurées sur deux aciers notés E et H non répertoriés dans le tableau 3.1. Il est important de noter que l'acier E est riche en Mo et l'acier H est pauvre en Mo. L'ensemble de ces mesures ont été réalisées avec une charge de 50 g.

Avant le vieillissement, les aciers C et H pauvres en Mo ont une dureté plus faible de 30 à 60 HV que les aciers riches en Mo. Ces écarts sont attribués en partie au durcissement en solution solide du Mo comme nous allons le mettre en évidence dans la partie 1.2.1.

Pendant le vieillissement, les aciers avec Mo durcissent beaucoup plus que les aciers pauvres en Mo. En effet, une différence d'environ 200 HV est observée. Les différences cinétiques et de microstructures qui ont été mises en évidence dans la première partie de ce chapitre sont à l'origine de cet écart. Mais nous ne savons pas, à l'heure actuelle, quel est le facteur déterminant : la densité de particules de phase G, les différences d'amplitudes des fluctuations de concentration, les différences de longueurs d'onde, l'ensemble ...? Cette étude fait l'objet de la partie 1.2.2.

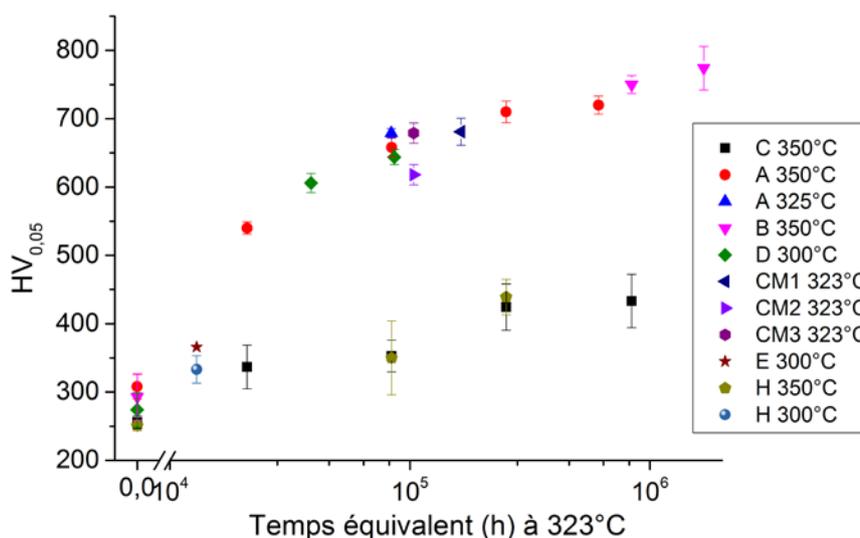


Figure 3.26 : Evolution de la microdureté de la ferrite pendant le vieillissement de différents aciers duplex.

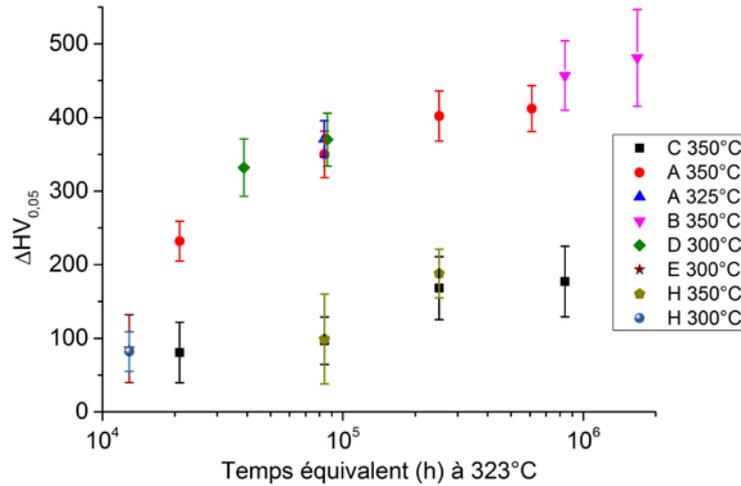


Figure 3.27 : Variation de la microdureté  $\Delta HV$  ( $HV_V - HV_{ER}$ ) de la ferrite pendant le vieillissement de différents aciers duplex.

### 1.2.1. Durcissement par solution solide

Le durcissement par solution solide est un phénomène lié à l'introduction d'atomes par insertion ou par substitution dans une matrice (voir chapitre 1, partie 3.1). Les teneurs en Ni et Mo étant différentes dans les deux familles d'aciers, on va étudier la contribution de ces deux éléments au durcissement de la ferrite avant vieillissement afin d'expliquer l'écart de dureté de 30 à 50 HV observée sur la Figure 3.26 avant vieillissement. Bien entendu le durcissement par les atomes légers en insertion tel que le carbone est beaucoup plus important [13] mais la concentration en carbone est la même pour tous les aciers duplex étudiés (tableau 3.2).

Pour quantifier le gain en dureté du Mo et du Ni, nous avons d'abord utilisé le modèle de Labusch [14] pour estimer le gain à la limite élastique  $\Delta R_e$  induite par l'ajout de ces éléments. La formule utilisée pour calculer  $\Delta R_e$  est rappelée ici (voir chapitre 1, partie 3.1) :

$$\Delta R_e = M \frac{1}{550} G \varepsilon_L^{4/3} C^{2/3} \quad (3.5)$$

Avec  $M = 2.733$  [15],  $G$  le module de cisaillement,  $C$  la concentration en soluté et

$$\varepsilon_L = \sqrt{\eta^2 + (\alpha\delta)^2}$$

Pour appliquer cette formule, certaines données physiques sont nécessaires telles que le module de cisaillement  $G$  de la matrice, les variations du paramètre de maille ( $\delta$ ) et du module de cisaillement ( $\eta$ ) en fonction de la concentration en Mo et Ni et les concentrations en Ni et Mo. Ces paramètres sont donnés dans le tableau 3.10.

Tableau 3.10 : Paramètres utilisés pour calculer  $\Delta R_e$ 

	a (Å)	G (GPa)	$\delta$	$\eta$	C (% at.)
Matrice	2,876	63 [16]			
Mo	3,148 [17]	125 [17]	0,09	0,64	1,5
Ni	3,520 [18]	86 [19]	0,22	0,31	2

Le paramètre de maille de la matrice a été déterminé par diffraction des rayons X (DRX) sur un alliage modèle de l'acier duplex C dans le cadre de ce travail. Pour calculer les paramètres

$\delta = \frac{1}{a} \frac{da}{dC}$  et  $\eta = \frac{1}{G} \frac{dG}{dC}$ , nous avons utilisé des relations de type loi de Vegard :

$$a_{\text{ferrite}} = c_X a_X + (1 - c_X) a_{\text{FeCrNiSiC}} \quad (3.6)$$

et

$$G_{\text{ferrite}} = c_X G_X + (1 - c_X) G_{\text{Fe}} \quad (3.7)$$

avec X = Mo ou Ni

Il est possible de vérifier la validité du paramètre  $\delta$ , et donc de l'application de la loi de Vegard, dans le cas du Mo par diffraction des rayons X (DRX). En effet, nous avons analysé dans un premier temps un alliage modèle Fe-22%at.Cr-7at.%Ni-2at.%Si sans Mo par DRX. Le paramètre de maille mesuré pour la ferrite de cet alliage est de 2,876 Å. Dans un second temps, nous avons analysé un alliage Fe-22at.%Cr-7%at.Ni-2at.%Si-1,5 %at.Mo (même teneur que dans les aciers riches en Mo). Le paramètre de maille mesuré pour la ferrite de cet alliage est de 2,882 Å. Pour cette même teneur en Mo, la loi de Vegard donne un paramètre de maille de 2,883 Å ce qui correspond à la valeur mesurée. Ces analyses par DRX permettent de valider la valeur de  $\delta$  que nous avons utilisée.

Pour le Ni, les mesures de Zvell et al. par DRX [20] montrent que la loi de Vegard ne s'applique pas puisque le nickel est cubique à faces centrées et la matrice cubique centré. Pour avoir une valeur correcte de  $\delta$ , nous avons considéré l'évolution du paramètre de maille du système Fe-Ni en fonction de la concentration en Ni mesurée par Zvell et al. par DRX [20]. Par cette approche, la valeur obtenue est  $\delta=0,02$ .

Les gains à la limite élastique  $\Delta R_e$  induits par le Mo et Ni sont donnés dans le tableau 3.11. Les résultats obtenus sont en assez bon accord avec les travaux de Pickering [13] qui a estimé

que le  $\Delta R_e$  engendré par l'ajout de 1,5 %at. de Mo est d'environ 40 MPa, alors que celui engendré par le Ni est quasi nul.

Tableau 3.11 :  $\Delta R_e$  et  $\Delta HV$  calculés pour le Mo et le Ni

Soluté	$\Delta R_e$ (MPa)	$\Delta HV$
Mo	35	21
Ni [20]	6,8	4

L'augmentation de dureté liée aux valeurs de  $\Delta R_e$  du tableau 3.11 peut être estimée, grâce aux travaux de Dakhlaoui et al. [21]. Ils ont établi une relation empirique entre ces deux grandeurs dans le cas de la ferrite d'aciers duplex (voir chapitre I) :

$$R_e = 1,66H_v \quad (3.8)$$

Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau 3.11. L'augmentation de dureté engendrée par le Mo est environ 5 fois plus importante que celle engendrée par le Ni. L'augmentation de dureté calculée totale due à l'ajout de Mo et de Ni est de 25 HV. Cette valeur est en assez bon accord avec celles observées expérimentalement (de 30 à 50 HV). Ce résultat est satisfaisant compte tenu de la simplicité du modèle et des hypothèses utilisés.

Les calculs de durcissement en solution solide nous ont permis de montrer que ce phénomène est bien en partie responsable de la différence de dureté observée avant le vieillissement.

### 1.2.2. Influence des cinétiques de transformations de phase sur la dureté des aciers duplex

Comme nous l'avons vu précédemment, une différence importante de durcissement pendant le vieillissement est observée entre les aciers riches en Mo et les aciers pauvres en Mo. Cette différence est liée aux paramètres microstructuraux qui n'évoluent pas de la même façon dans ces deux types d'aciers duplex.

Pour rappel, la caractérisation de la ferrite des aciers a montré que:

- L'intensité de précipitation de la phase G dans l'acier C est plus faible que dans les aciers riches en Mo d'un facteur variant de 5 à 9.
- L'amplitude de concentration en Cr est plus importante dans les aciers riches en Mo que dans l'acier pauvre en Mo étudié.

- La longueur d'onde de décomposition évolue avec un exposant effectif beaucoup plus faible (0,07) dans l'acier C que dans les aciers riches en Mo (0.16). De plus les longueurs d'onde sont plus faibles dans l'acier C.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons tenter d'évaluer la contribution de ces facteurs sur la micro-dureté.

#### a) Influence de la phase G

L'ensemble des études menées depuis plus de 30 ans s'accorde à dire que c'est la décomposition spinodale qui contribue le plus au durcissement de la ferrite [22–24]. Cependant, la hauteur de la contribution de la phase G au durcissement n'est toujours pas claire et son rôle bien défini.

Dans les années 90, Chung et Leax [22,23] ont entrepris de restaurer les propriétés mécaniques de la ferrite d'aciers duplex en traitant thermiquement des aciers vieillis. Ils ont ainsi montré, par des mesures de microdureté, qu'un recuit de 1h à 550°C permet de retrouver l'état de dureté des aciers non vieillis. En analysant leurs échantillons par MET, ils ont remarqué, qu'après le traitement thermique, des particules de phase G subsistent. Partant de l'hypothèse que la décomposition spinodale est dissoute à cette température (la décomposition spinodale n'est pas visible sur des images MET), ils ont donc attribué la majorité du durcissement de la ferrite à la décomposition spinodale. De plus, ils concluent de leur étude, que la phase G ne se dissout qu'à partir de 620-650°C.

Plus récemment, Li et al. [25] ont effectué la même expérience de recuit (1h à 550°C) sur un acier duplex vieilli 20 000h à 400°C. Ils confirment la restauration des propriétés mécaniques. Les échantillons ont été étudiés par MET et METHR. L'étude des particules de phase G visibles par HRTEM ne révèle pas de modification de morphologie, de taille ou de structure des particules de phase G après le recuit. Il est néanmoins important de noter que les particules étudiées ont une taille supérieure à 4 nm. Quid des plus petites particules telles que celles observées dans le cadre de notre travail et qui sont invisibles ou très difficilement observable au MET? En ce qui concerne la décomposition spinodale, ici également, les auteurs s'appuient sur le diagramme de phase pour considérer qu'elle est dissoute sans considération cinétique. Leurs travaux sont en accord avec ceux de Chung et Leax.

Danoix et al. [26] ont entrepris une étude similaire par MET et par sonde atomique 1D c'est-à-dire pour des volumes d'analyse très petits (diamètre 2 nm environ et contenant environ 10 000 atomes). Ils ont testé différents temps et températures de recuit : jusqu'à 20h de vieillissement à 550°C et 600°C. Contrairement aux observations de Chung et Leax [23] et Li et al. [25], le recuit de 1h à 550°C n'a pas permis de restaurer complètement les propriétés mécaniques. Ils montrent que les fluctuations de concentration en Cr associées à la décomposition spinodale ne sont pas entièrement dissoutes, et confirme la présence de fluctuations de concentration en Si et Ni associées à la présence de particules de phase G. La dissolution de la décomposition spinodale a été observée pour un recuit de 30 minutes à 600°C. Dans ces conditions de recuit, la microdureté est seulement légèrement plus élevée que la microdureté initiale. Comme des particules de phase G ont été observées, les auteurs en déduisent que la phase G a une petite contribution sur la microdureté. Les vieillissements aux temps plus longs ont montré que la densité de particules de phase G diminue à 600°C. Les auteurs ne donnant aucune information sur la taille des particules, il n'est pas possible de savoir si cette diminution est liée à la dissolution de la phase G (ce qui serait en contradiction avec les résultats de Chung et Leax) ou si elle est liée à la coalescence des particules.

Nous avons donc voulu clarifier ce point et le rôle de la phase G en tirant parti des grands volumes analysés avec les sondes actuelles ainsi que la résolution de cette technique. Nous avons entrepris de recuire deux de nos aciers duplex à 550°C pendant 1h et de les analyser en sonde atomique. Ces deux aciers duplex sont le produit A vieilli 2 500h à 350°C et le produit B vieilli 200 000h à 350°C.

Les mesures de microdureté de la ferrite des deux aciers sont consignées dans le tableau 3.12. Le traitement thermique a permis de restaurer la microdureté de la ferrite de l'acier A vieilli 2 500h. En revanche le recuit n'a pas permis de restaurer complètement la microdureté de l'acier B vieilli 200 000h. En effet, la dureté de l'échantillon recuit présente une dureté de 435 HV, qui est une valeur bien plus élevée que celle mesurée pour l'échantillon non vieilli (293 HV).

*Tableau 3.12 : Effet d'un traitement de restauration d'une heure à 550°C sur la dureté de la ferrite de l'acier A vieilli 2 500h à 350°C et de l'acier B vieilli 200 000h à 350°C.*

Aciers	avant vieillissement	après vieillissement	après 1h à 550°C
A	313 ± 18	540 ± 18	303 ± 19
B	293 ± 34	774 ± 32	435 ± 21

### Effet du recuit sur la microstructure de la ferrite de l'acier A vieilli 2 500h à 350°C

La ferrite de l'acier A vieilli 2 500h à 350°C et recuit 1h à 550°C a été analysée en sonde atomique. La *Figure 3.28* compare la répartition des atomes de chrome et de nickel dans la ferrite de l'acier A vieilli 2 500h à 350°C à celle du même acier recuit 1h à 550°C. Après recuit, la répartition des atomes de chrome est beaucoup plus homogène, les zones  $\alpha'$  ne sont plus visibles. Le traitement statistique des données montrent que la répartition des atomes de Cr après recuit est similaire à celle observée dans l'état de référence (*Figure 3.29*).

La répartition homogène des atomes de nickel montrent que les particules de phase G ont soit été dissoutes par le recuit soit ont coalescé et atteint une densité telle que nous n'avons pas intercepté de particules dans le volume de sonde (c'est-à-dire que la densité de particules est inférieure à  $2.10^{23} \text{ m}^{-3}$ ). Des recuits similaires effectués par A. Houssaye [27] sur l'acier A vieilli 72 000h à 350°C et recuit 30 minutes à 550°C permettent de trancher. En effet, ces expériences montrent clairement que les particules de phase G se dissolvent: leur densité et leur taille sont plus faibles après le traitement de recuit comme le montre le tableau 3.13.

Tableau 3.13 : Rayon moyen et densités de particules de phase G dans l'acier A vieilli 72 000h à 350°C avant et après recuit 30 min à 550°C.

	Avant restauration	Restauré 30 minutes
$R_{\text{moyen}}$ (nm)	1,5	1,1
Densité de particules ( $\text{m}^{-3}$ )	$5,1 \times 10^{24}$	$0,2 \times 10^{24}$

On montre ici, grâce à la capacité de la sonde atomique à observer des objets de petite taille, que contrairement aux conclusions de Chung et Leax [23], la phase G se dissout dès 550°C. Par contre, ces résultats ne nous permettent pas de trancher quant à la contribution de la phase G sur la dureté.

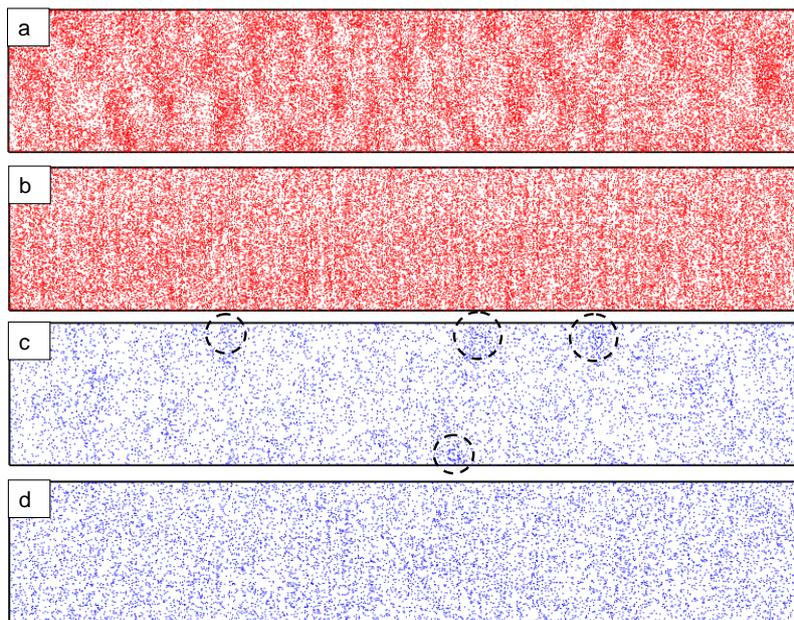


Figure 3.28 : Distribution du chrome (en rouge) et du nickel (en bleu) dans la ferrite de l'acier A vieilli 2 500h à 350°C (a et c) et dans la ferrite du même acier restauré 1h à 550°C (b et d). Les cercles noirs entourent les particules de phase G.  $V=9 \times 9 \times 50 \text{ nm}^3$ .

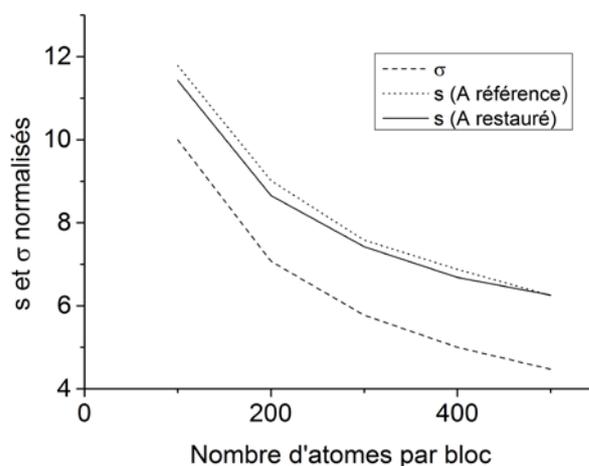
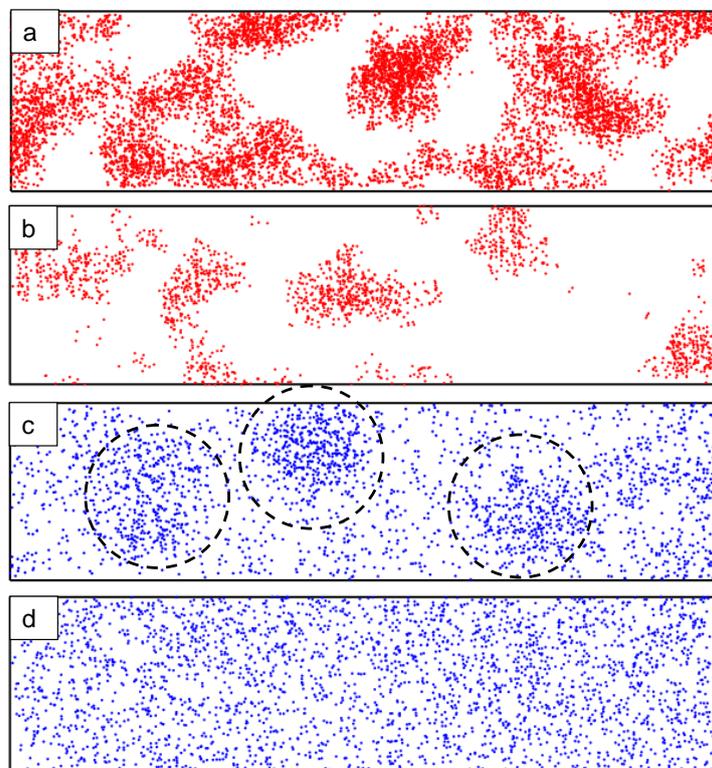


Figure 3.29 :  $s$  et  $\sigma$  normalisés tracés en fonction du nombre d'atomes par bloc pour le Cr dans la ferrite de l'acier A référence et dans la ferrite de l'acier A restauré 1h à 550°C.

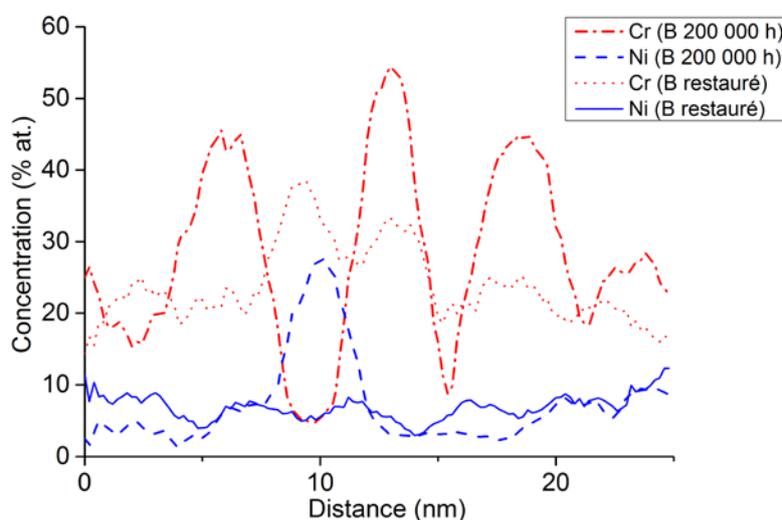
### Effet du recuit sur la microstructure de la ferrite de l'acier B vieilli 200 000 h à 350°C

La Figure 3.30 présente l'effet du recuit d'1h à 550 °C sur la ferrite de l'acier B vieilli 200 000h à 350°C. Contrairement au cas précédent, la microstructure de la ferrite n'est pas du tout restaurée, en accord avec ce que l'on attendait d'après les mesures de dureté. En effet, il reste des zones riches en Cr où la concentration en chrome est supérieure à 30%, comme le montrent les profils de concentrations présentés en Figure 3.31. Ces résultats sont en accord avec ceux de Danoix et al. [26].

En revanche, la répartition des atomes de nickel illustrée par la *Figure 3.30-d* et par le profil de concentration de la *Figure 3.31* apparaît homogène. Il en est de même pour la répartition des atomes de Si. Les particules de phase G issues de la précipitation homogène ont été dissoutes par le recuit. Les recuits à 600°C de Danoix et al. [26] avaient montré l'inverse.



*Figure 3.30* : Distribution du chrome (seules les zones où  $C_{Cr} > 30\%$  sont représentées) (en rouge) et du nickel (en bleu) dans la ferrite de l'acier A vieilli 200 000 h à 350 °C (a et c) et dans la ferrite du même acier restauré 1 h à 550°C (b et d). Les cercles noirs entourent les particules de phase G.  $V=7 \times 7 \times 28 \text{ nm}^3$ .



*Figure 3.31* : Profil de concentration du Cr et Ni dans la ferrite de l'acier B vieilli 200 000 h et dans la ferrite de l'acier B vieilli 200 000 h puis restauré 1 h à 550 °C.

Les conclusions de ce travail apparaissent en contradiction avec celles des études menées ultérieurement en MET et en sonde 1D [23,25,26]. Il est très probable que les grosses particules de phase G observées par les différents auteurs soient en cours de dissolution mais leur taille importante et la résolution du MET ne leur a pas permis de l'observer et le temps nécessaire à leur dissolution doit être beaucoup plus important. En ce qui concerne les résultats de sonde 1D, l'étude de l'évolution de la taille n'avait pas été entreprise, il est donc possible que la particule de phase G interceptée était une grosse particule en cours de dissolution.

Nos résultats montrent donc que:

- La phase G n'est pas stable à 550°C
- Les petites particules observées se dissolvent avant que les fluctuations de concentration en Cr disparaissent dans le cas de l'acier étudié
- Ce traitement thermique de recuit ne permet pas d'isoler l'effet de la précipitation de la phase G sur le durcissement. Les pistes possibles pour séparer la contribution de chacune des phases s'amenuisent. On pourrait envisager une étude qui permette de déterminer la zone de stabilité en température des différentes phases et d'en déduire l'existence éventuelle d'une zone de température où seule l'un des processus de transformation de phase existe afin de faire le lien entre l'évolution de la dureté et de la microstructure. C'est un travail énorme, très énergivore et qui n'est pas sûr d'aboutir.

### b) Durcissement par décomposition spinodale

Dans cette partie, nous allons essayer d'estimer la contribution de la décomposition spinodale au durcissement. Les deux théories principales traitant de ce point sont issues des travaux de Cahn [28] et de Ardell [29] (voir Chapitre 1). Pour rappel, l'expression de  $\Delta R_e$  dans le cadre de la théorie de Cahn est la suivante :

$$\Delta R_e = \frac{MJ_c ((\Delta C_{Cr})\delta Y)^2 b\lambda}{\Gamma} \quad (3.9)$$

avec  $J_c$  un facteur dépendant du type de dislocation,  $\Delta C_{cr}$  l'amplitude de décomposition,  $Y=(c_{11}+2c_{12})(c_{11}-c_{12})/c_{11}$ ,  $c_{ij}$  étant les constantes élastiques de la matrice,  $b$  le vecteur de Burgers,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $\Gamma$  est la tension de ligne de la dislocation.

Celle issue de la théorie de Ardell est :

$$\Delta R_e = M\alpha((\Delta C_{cr})\delta Y)^{5/3} \left( \frac{\lambda b}{\Gamma} \right)^{2/3} \quad (3.10)$$

avec  $\alpha$  un facteur dépendant du type de dislocation

On constate que d'après ces deux théories, la longueur d'onde de la décomposition et l'amplitude de concentration des fluctuations sont des facteurs importants. Il est à noter cependant qu'elles n'attribuent pas le même poids à ces deux grandeurs (exposants différents). Les exposants sont plus faibles dans la théorie d'Ardell.

Les paramètres utilisés pour ces modèles sont indiqués dans le tableau 3.13.

*Tableau 3.13 : Paramètres physiques utilisés pour les modèles de Cahn et de Ardell*

$\alpha$	$J_c$	Y (MPa)	$\delta$	$\Gamma$ (N) [29]	b (nm)
0,3	0,3	$2,08 \times 10^5$ [30]	0,006 [31]	$1 \times 10^{-9}$ [29]	0,25

Comme on ne connaît pas, a priori, la nature des dislocations dans le matériau les paramètres  $\alpha$  et  $J_c$  sont considérés comme des constantes ajustables. Le paramètre Y a été calculé à partir des constantes élastiques du fer pur, ceci constitue une approximation importante. La valeur de  $\Gamma$  est issue de la littérature [29].  $b=a/2|\langle 111 \rangle|$ , valeur classique pour le système cubique centré. Par contre les valeurs d'amplitudes et longueurs d'onde sont celles mesurées par sonde atomique 3D (partie 1.1.2 de ce chapitre).

Les résultats de ces modèles pour l'acier C et l'acier A sont présentés dans les tableaux 3.14 et 3.15 respectivement. Il apparaît clairement que l'augmentation de la limite élastique liée au durcissement par décomposition spinodale est bien supérieure à celle due au durcissement par solution solide. Ceci montre que la contribution du durcissement par solution solide devient négligeable lors du vieillissement.

Tableau 3.14 : Résultats des modèles pour l'acier C. Temps de vieillissement à 350°C.

	Cahn			Ardell	
	HV exp	$\Delta R_e$ (MPa)	HV calculé	$\Delta R_e$ (MPa)	HV calculé
2 500 h	337	41	281	71	299
10 000 h	353	126	332	177	362
30 000 h	424	184	367	239	400
100 000 h	433	296	434	350	467

Tableau 3.15 : Résultats des modèles pour l'acier A. Temps de vieillissement à 350°C

	Cahn			Ardell	
	HV exp	$\Delta R_e$ (MPa)	HV calculé	$\Delta R_e$ (MPa)	HV calculé
2 500 h	540	96	338	143	366
10 000 h	658	193	397	247	429
30 000 h	710	315	470	362	498
72 000 h	720	536	603	546	609

Comme dans le cas du durcissement par solution solide, la dureté peut être calculée à partir de  $\Delta R_e$  grâce à la relation (3.8). Les valeurs obtenues sont reportées dans les tableaux 3.14 et 3.15 ainsi que sur les graphiques des *Figure 3.32* et *Figure 3.33*.

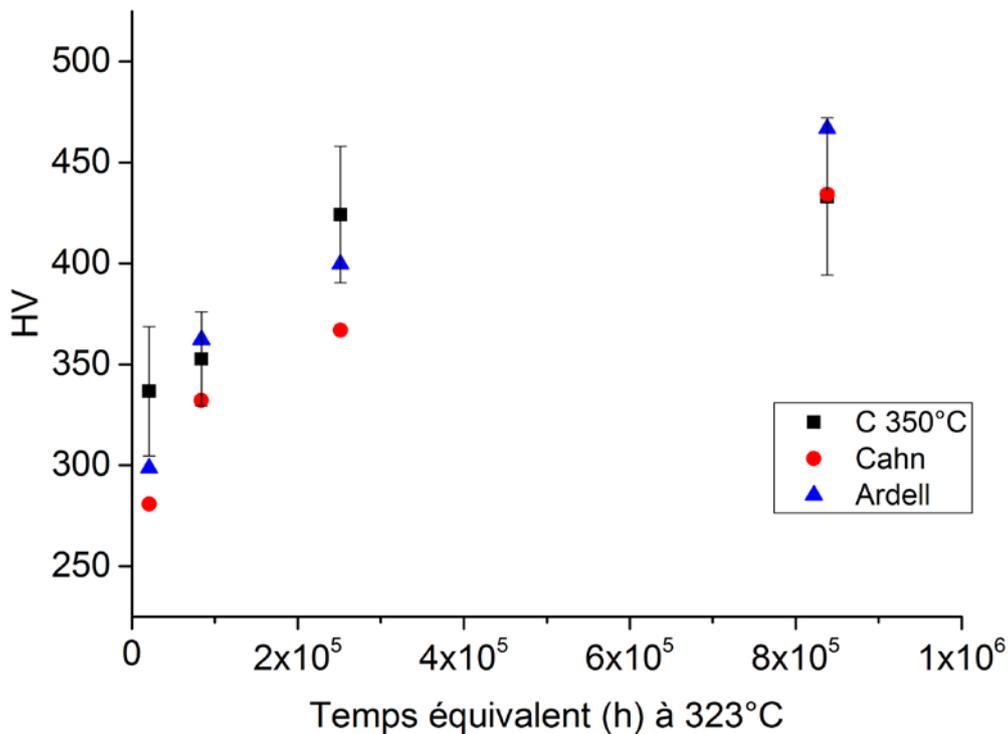


Figure 3.32 : Evolution de la dureté prévue par les modèles de Cahn et Ardell pour l'acier C.

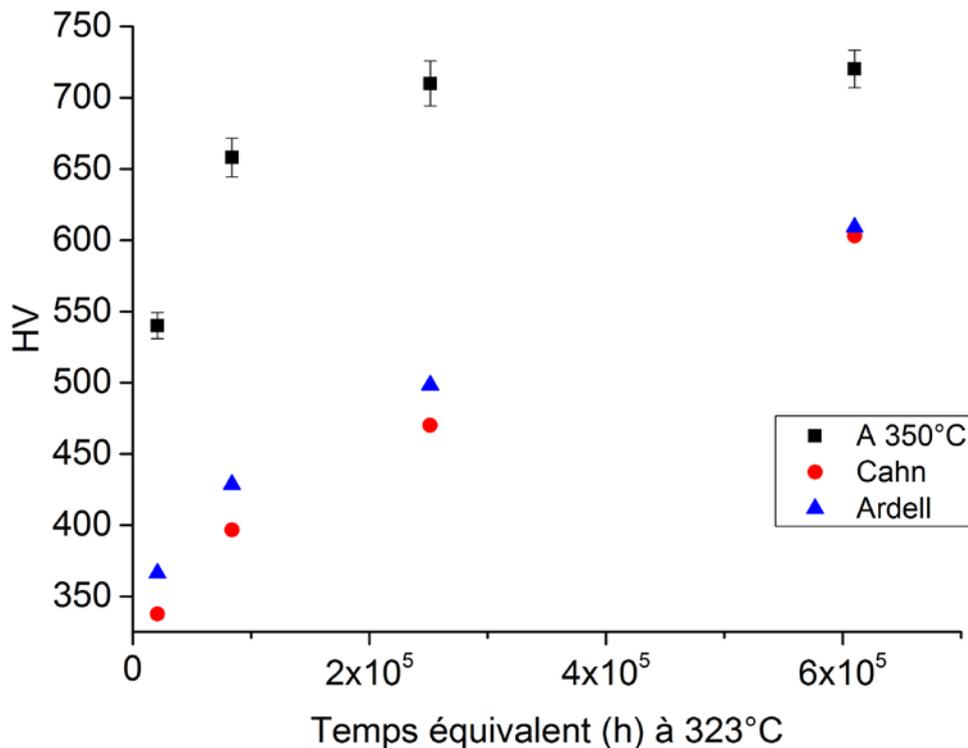


Figure 3.33 : Evolution de la dureté prévue par les modèles de Cahn et Ardell pour l'acier A.

La comparaison des duretés calculées aux duretés mesurées dans le cas de l'acier C montre, qu'avec les paramètres  $\alpha$  et  $J_c$  ajustés à 0,3, les deux modèles donnent des estimations en bon accord avec les résultats expérimentaux, avec peut-être un meilleur ajustement pour le modèle de Cahn en fin de cinétique. Ce n'est pas du tout le cas pour l'acier A. La Figure 3.33 montre que les deux modèles sous-estiment fortement l'évolution de la dureté surtout en début de cinétique.

Bien que ces modèles soient assez simplistes, les résultats que nous obtenons nous permettent d'entrevoir un lien entre évolution microstructurale et microdureté. En effet, ces résultats montrent que, lorsque la densité et la fraction volumique de phase G est faible (acier C), les modèles qui traitent de l'influence de la décomposition spinodale sur le durcissement permettent de retrouver les valeurs de microdureté expérimentales. La décomposition spinodale apparaît clairement à l'origine de l'évolution de la dureté.

Par contre, lorsque la densité de phase G est beaucoup plus importante (acier A) avec quasiment un ordre de grandeur de particules de phase G en plus que dans l'acier C en début de cinétique, les modèles échouent. L'augmentation des coefficients ajustables  $\alpha$  et  $J_c$  de la valeur 0,3 à la valeur 0,4 permet d'atteindre la valeur de dureté expérimentale en fin de

cinétique mais en aucun cas en début de cinétique (la forme des courbes demeure inchangée et donc loin de la forme de la courbe expérimentale).

A l'inverse de tout ce que la littérature conclut, ces résultats ont tendance à montrer que la phase G a un rôle non négligeable dans le durcissement lorsque la densité est élevée et ce surtout en début de cinétique.

Il faut rester prudent, ces résultats sont issus de modèles simples et les calculs sont effectués sur deux aciers uniquement. Il est maintenant nécessaire de vérifier cette hypothèse en effectuant les calculs sur l'ensemble de la base de données que nous avons pour les aciers riches en Mo, en menant des études de cinétique de vieillissement sur d'autres aciers pauvres en Mo mais également sur des alliages modèles.

Néanmoins, au vu des résultats que nous avons obtenus, une nouvelle interprétation des données de Chung et Leax [23], Li et al et Danoix et al. [26] peut être proposée. Il apparaît très probable que le rôle durcissant de la phase G n'ait pas été mis en évidence par les expériences de restauration car le recuit qui a été appliqué aux aciers a dû non seulement dissoudre la spinodale mais aussi les petites particules de phase G invisibles au MET (comme nos résultats le montrent). De ce fait, seules les grosses particules encore non dissoutes ont été observées. Les caractéristiques de la phase G après recuit devaient donc fortement différer de celles avant recuit :

- la densité des petites particules a dû fortement diminuer voire est devenue nulle
- la distance entre les particules de phase G a dû beaucoup augmenter en raison de la dissolution des petites particules.

Ceci a ainsi dû diminuer de façon importante la contribution des particules de phase G au durcissement (moins d'objets durcissant et plus distants). La conclusion selon laquelle la phase G influe peu sur le durcissement serait donc valable pour la microstructure obtenue après recuit mais ne pourrait pas être extrapolée à la ferrite avant recuit.

Cette nouvelle vision du rôle de la phase G pourrait être investiguée en dynamique des dislocations en simulant le mouvement des dislocations au sein d'une microstructure contenant des particules de phase G uniquement ainsi qu'une microstructure similaire à celle que nous observons en sonde (à la fois les zones riches et pauvres en chrome et les précipités de phase G) et en faisant varier les caractéristiques des phases (longueur d'onde, amplitude de concentration, taille des particules et densité).

## 2. Etude des alliages modèles

L'étude des cinétiques de décomposition dans la ferrite des alliages modèles a pour but de comprendre et de mettre en évidence le rôle du Ni, Si et Mo sur la cinétique de décomposition de la ferrite.

Dans la suite nous allons voir plus en détails la composition de ces matériaux ainsi que les traitements thermiques auxquels ils ont été soumis. Ensuite nous verrons les résultats qui ont pu être obtenus à ce jour sur ces alliages modèles.

### 2.1. Présentation des matériaux

Les alliages modèles que nous avons étudiés ont été financés par le GRR Energie Electronique Matériaux de Haute Normandie et élaborés par la société OCAS, installée en Belgique. Les compositions de ces aciers sont réunies dans le tableau 3.16. Les alliages modèles ont des concentrations en carbone et chrome pratiquement identiques. Pour le Ni, Si et Mo, ces 6 alliages modèles peuvent être réunis en 3 groupes :

- 7%at. de Ni, avec et sans Mo (alliages nommés dans la suite 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo)
- 10%at. de Ni, avec et sans Mo (alliages nommés dans la suite 10Ni-Si et 10Ni-Si-Mo)
- 10%at. de Ni, pas de Si, avec et sans Mo (alliages nommés dans la suite 10Ni et 10Ni-Mo)

Ces aciers ont subi un traitement de « qualité » de 6h à 1 100°C suivi d'une trempe à l'eau. Ils ont ensuite été vieillis sous vide, pendant : 1 000h, 2 500h, 10 000h et 30 000h à 350°C et 500h, 1 000h, 5 000h et 10 000h à 400°C. Ces traitements ont été effectués au département MMC d'EDF R&D.

Tableau 3.16 : Compositions nominales (%at.) des alliages modèles et teneur en ferrite.

Noms	Références	C	P	Si	Cr	Ni	Mo	ferrite EMA (%)
7Ni-Si	D1236	0,15	0,01	1,93	22,16	7,44	0,01	30,7
7Ni-Si-Mo	D1237	0,15	0,01	1,96	22,26	7,42	1,32	77,1
10Ni	D1238	0,18	0,01	0,10	22,80	9,67	0,01	10,8
10Ni-Mo	D1239	0,19	0,01	0,12	23,05	10,16	1,51	24,7
10Ni-Si	D1240	0,17	0,01	2,14	22,06	9,67	0,01	11,2
10Ni-Si-Mo	D1241	0,17	0,01	1,97	22,20	9,78	1,44	27,8

Tableau 3.17 : Compositions nominales (%pds.) des alliages modèles et teneur en ferrite.

Noms	Références	C	P	Si	Cr	Ni	Mo	ferrite EMA (%)
7Ni-Si	D1236	0,03	0,004	0,99	21,10	8,00	0,01	30,7
7Ni-Si-Mo	D1237	0,03	0,004	1,00	21,00	7,90	2,30	77,1
10Ni	D1238	0,04	0,003	0,05	21,50	10,30	0,02	10,8
10Ni-Mo	D1239	0,04	0,005	0,06	21,50	10,70	2,60	24,7
10Ni-Si	D1240	0,04	0,003	1,10	21,00	10,40	0,01	11,2
10Ni-Si-Mo	D1241	0,04	0,005	1,00	20,90	10,40	2,50	27,8

Les micrographies des alliages modèles non vieillis sont données *Figure 3.34*. Celles-ci montrent que ces alliages ont bien la structure duplex souhaitée. Les fractions volumiques de ferrite obtenues correspondent qualitativement aux estimations faites grâce à la formule mise au point par EDF comme le montre le tableau 3.16 (ferrite EMA - voir chapitre 1). Comme attendu, les alliages contenant du Mo présentent une teneur plus élevée en ferrite (le Mo est en effet alphasène). De même, la teneur en ferrite est plus élevée lorsque la teneur en Ni est plus faible (le Ni étant gammagène).

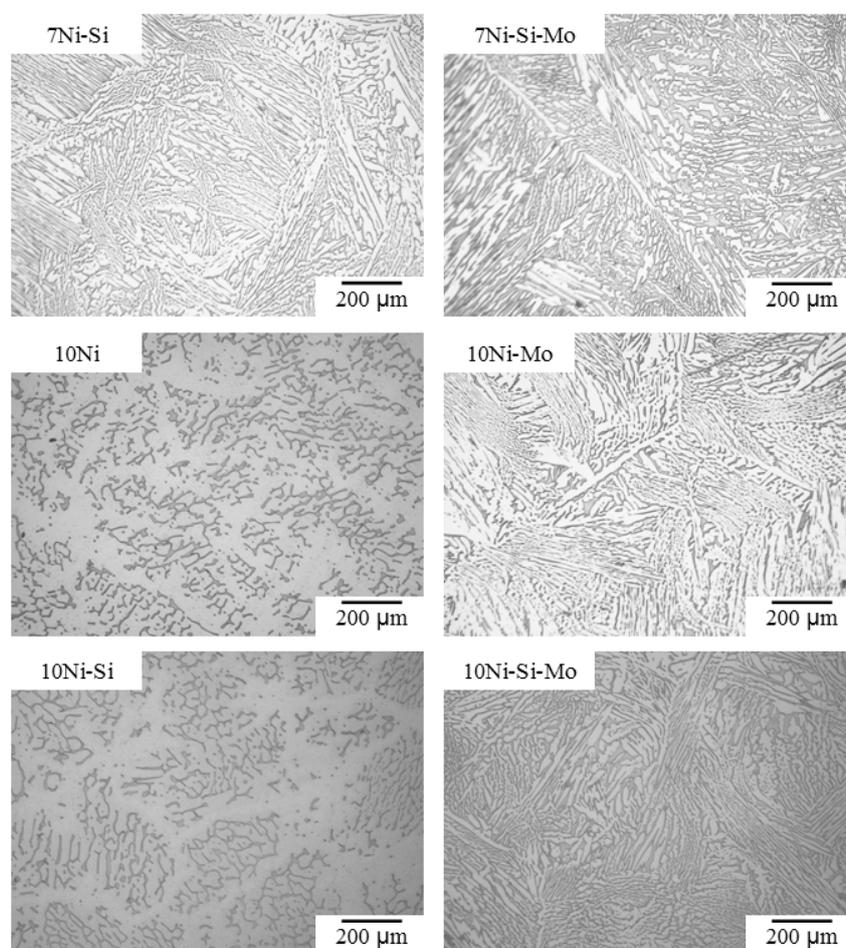
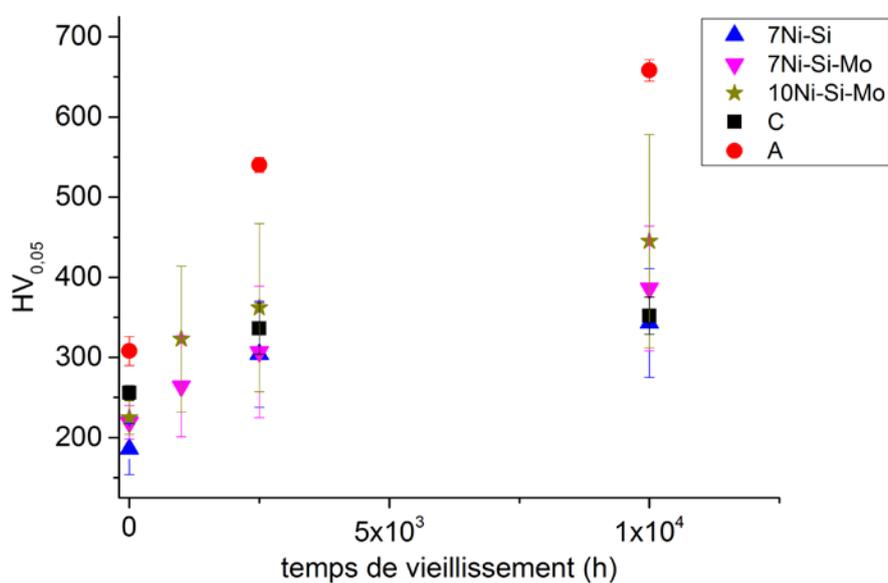


Figure 3.34 : Micrographies des alliages modèles à l'état de référence. Les parties claires correspondent à l'austénite et les parties foncées à la ferrite.

## 2.2. Mesures de microdureté dans la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si, 7Ni-Si-Mo et 10Ni-Si-Mo – influences du Ni et du Mo.

Tous les alliages modèles n'ont pas pu être caractérisés au cours de ce travail. Les mesures de microdureté ont été effectuées sur les alliages modèles 7Ni-Si, 7Ni-Si-Mo et 10Ni-Si-Mo référence et vieillis jusqu'à 10 000h (le vieillissement de 30 000h n'est pas encore sorti des fours). Ces résultats sont compilés sur les graphiques *Figure 3.35* et *Figure 3.36*. A l'état de référence, les alliages modèles ont une ferrite moins dure que celle des aciers duplex et ce quelle que soit la teneur en Ni et Mo. L'alliage 7Ni-Si contenant le moins de Mo a une dureté plus faible que les alliages 7Ni-Si-Mo et 10Ni-Si-Mo. Ceci est cohérent avec ce qui est observé pour les produits pauvres et riches en Mo et avec les calculs de durcissement en solution solide que nous avons effectués. Il est également intéressant de noter que les alliages 7Ni-Si-Mo et 10Ni-Si-Mo contenant la même teneur en Mo mais des teneurs en Ni différentes, ont une microdureté pratiquement identique. Ceci confirme que le durcissement par solution solide du Ni est très faible (partie 1.2.1).



*Figure 3.35 : Evolution de la microdureté de la ferrite en fonction du temps de vieillissement pour les aciers duplex C et A et les alliages modèles 7Ni-Si, 7Ni-Si-Mo et 10Ni-Si-Mo.*

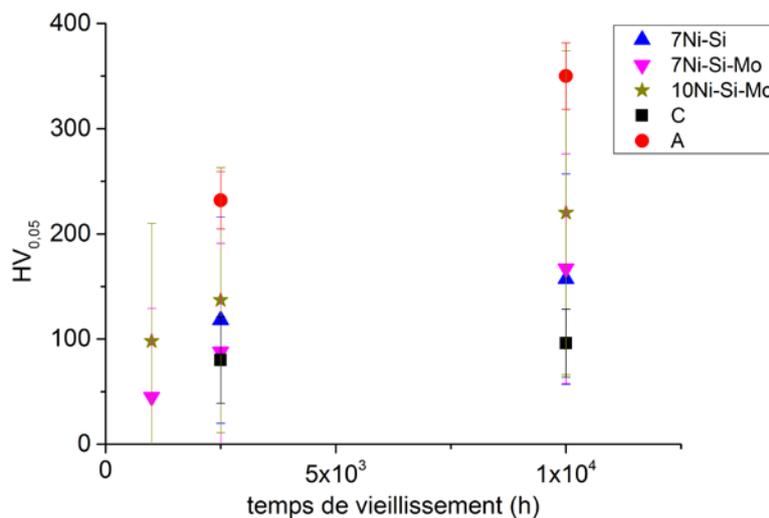


Figure 3.36 : Variation de la microdureté  $\Delta HV$  ( $HV_V - HV_{ER}$ ) de la ferrite pendant le vieillissement pour les aciers duplex C et A et les alliages 7Ni-Si, 7Ni-Si-Mo et 10Ni-Si-Mo.

Après vieillissement, certaines tendances se dessinent :

- Les alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo présentent un comportement très similaire. Ceci met en évidence un effet négligeable du Mo sur l'évolution de la dureté de la ferrite jusqu'à au moins 10 000h de vieillissement.
- En ce qui concerne l'alliage modèle 10Ni-Si-Mo, l'augmentation de la microdureté est plus rapide que celle des deux autres. Cet alliage ne se différenciant de l'alliage 7Ni-Si-Mo que par sa teneur en Ni (10%at. versus 7%at.), cela suggère que la présence du Ni accélère la cinétique de durcissement. Cependant, il est important de remarquer que les incertitudes sont très importantes. L'étude d'états vieillis à plus longs termes est essentielle pour confirmer la tendance.

La comparaison de l'évolution de la microdureté de la ferrite des alliages à celle de la ferrite des aciers, semble montrer que la cinétique de la ferrite des alliages 7Ni-Si-Mo et 7Ni-Si est plus rapide que celle observée dans l'acier C qui a également une teneur en Ni de 7%at. et que la dureté de la ferrite de l'alliage modèle 10Ni-Si-Mo est très inférieure à celle de l'acier A qui contient également 10% de Ni. Ici encore, les incertitudes sont importantes, les tendances doivent être confirmées.

### 2.3. Etude de l'effet du Mo sur la décomposition de la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo.

#### 2.3.1. Composition de la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo.

Seule la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo vieillis 1 000h et 2 500h a été analysée par SAT 3D.

Dans le tableau 3.17 sont rassemblées les compositions mesurées en SAT 3D. La ferrite de ces deux alliages modèles a des teneurs en Si, Ni et Cr proches, ce qui est en accord avec les compositions nominales de ces alliages. Cependant, la concentration en chrome est un peu faible si on la compare à celle mesurée dans la ferrite de l'acier duplex C (tableau 3.3), alors que la concentration nominale de chrome est un peu supérieure dans les alliages modèles.

*Tableau 3.18 : Composition de la ferrite (%at.) des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo vieillis 1 000h et 2 500h*

Alliages	7Ni-Si 1 000h	7Ni-Si-Mo 1 000h	7Ni-Si 2 500h	7Ni-Si-Mo 2 500h
Cr	23,80 ± 0,10	23,86 ± 0,07	24,00 ± 0,07	22,63 ± 0,05
Fe	68,97 ± 0,09	66,89 ± 0,06	68,63 ± 0,06	67,64 ± 0,04
Si	2,46 ± 0,07	2,40 ± 0,03	2,49 ± 0,04	2,37 ± 0,04
Ni	4,77 ± 0,04	4,90 ± 0,07	4,88 ± 0,03	5,14 ± 0,07
Mo	/	1,95 ± 0,07	/	2,14 ± 0,08

Afin de mieux comprendre l'origine de ce déficit en chrome, des mesures de compositions par analyse dispersive en énergie de rayons X (EDX) ont été effectuées sur l'alliage 7Ni-Si-Mo. Les résultats de ces mesures sont compilés dans le tableau 3.18. Les concentrations mesurées en chrome sont un peu plus élevées par EDX que par SAT 3D, et se situent aux alentours de 26%at, valeur plus proche de celles mesurées dans la ferrite des aciers duplex. Il est donc probable que le déficit en chrome provienne de problèmes d'analyse en sonde atomique. En effet, durant plusieurs mois, la qualité du vide a été dégradée par la présence d'une microfuite. Il est donc très probable qu'il y ait eu une perte de chrome par évaporation préférentielle. Ce point devra être confirmé par des mesures complémentaires en sonde sur ces mêmes aciers.

Tableau 3.19 : Composition de la ferrite de l'alliage 7Ni-Si-Mo pour différent temps de vieillissement par EDX

	non vieilli	1 000 h	2 500 h	10 000 h
Cr	26,36	25,98	25,63	25,75
Fe	63,91	64,56	64,68	64,59
Si	2,30	2,27	2,34	2,55
Ni	5,58	5,57	5,87	5,47
Mo	1,88	1,63	1,50	1,67

Néanmoins, dans l'hypothèse où il s'agit bien d'évaporation préférentielle, il est possible de corriger les données. Grâce aux mesures de concentration en Cr, on peut estimer le taux d'évaporation préférentielle et ainsi corriger les compositions obtenues par SAT 3D. Le taux d'évaporation préférentiel du Cr est défini de la manière suivante :

$$\tau = \frac{C_{Cr}^0 - C_{Cr}}{100 - C_{Cr}^0} \quad (3.11)$$

avec  $C_{Cr}^0$  la concentration en chrome déterminée par EDX, et  $C_{Cr}$  celle déterminée en sonde.

Les concentrations corrigées  $C_i^0$  des autres espèces chimiques sont calculées à partir des concentrations,  $C_i$ , mesurées en SAT comme suit :

$$C_i^0 = \frac{C_i}{1 + \tau} \quad (3.12)$$

Le taux d'évaporation préférentiel a été estimé à partir de mesures effectuées sur les alliages 7Ni-Si-Mo vieillis 1 000h et 2 500h. Dans le premier cas  $\tau_{1000} = 0,03$  et dans le second  $\tau_{2500} = 0,04$ , ce qui est très proche. Ces compositions corrigées sont données dans le tableau 3.20.

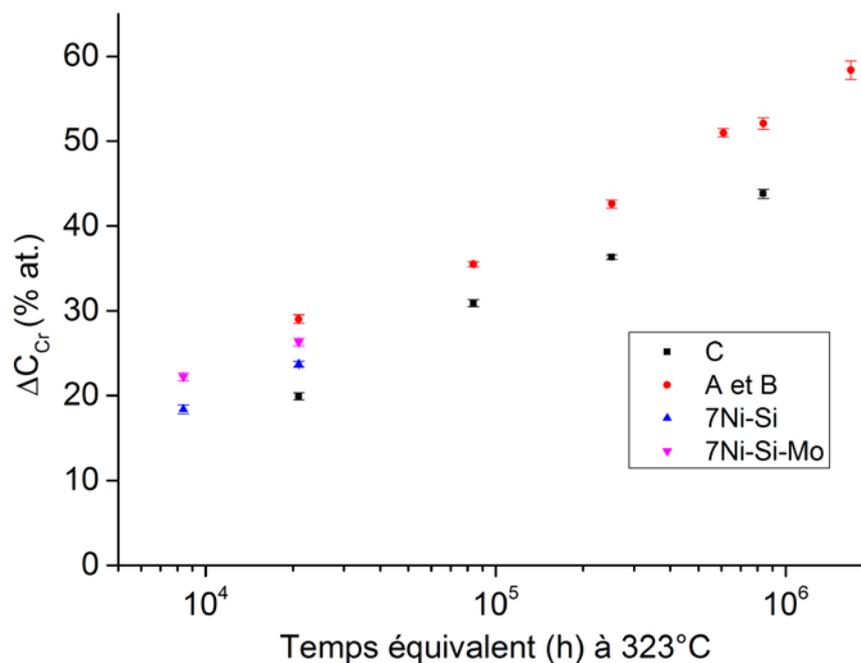
Tableau 3.20 : Composition corrigée de la ferrite (%at.) des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo vieillis 1 000h et 2 500h

Alliages	7Ni-Si 1 000 h	7Ni-Si-Mo 1 000 h	7Ni-Si 2 500 h	7Ni-Si-Mo 2 500 h
Cr	25,92	25,98	26,12	25,80
Fe	67,05	65,03	66,72	64,94
Si	2,39	2,33	2,42	2,28
Ni	4,64	4,76	4,74	4,93
Mo	/	1,90	/	2,05

### 2.3.2. Caractérisation de la décomposition spinodale de la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo vieilli 1 000h et 2 500h à 350°C

Pour les graphiques qui vont suivre, nous avons représenté les données en fonctions du temps équivalent à 323°C ; 1 000h et 2 500h à 350°C correspondent à 8 400h et 21 000h à 323°C.

La décomposition spinodale dans les alliages modèles a été caractérisée avec les mêmes méthodes que celles utilisées pour les aciers duplex. La *Figure 3.37* présente la comparaison de l'évolution de l'amplitude de décomposition des deux alliages modèles à celles des aciers A, B et C. Pour les deux temps de vieillissement étudiés, l'amplitude de décomposition est légèrement plus élevée pour l'alliage 7Ni-Si-Mo que pour l'alliage 7Ni-Si. A 8 400h de temps équivalent à 323°C de vieillissement, l'amplitude de décomposition des deux alliages modèles se situe entre celle de l'acier C et celle de l'acier A. A ce stade une question se pose : les écarts d'amplitude sont-ils significatifs? Nous avons déjà abordé ce point dans la partie 1.1.4. La mesure des amplitudes dans tous les aciers et ainsi que dans les alliages modèles devrait nous permettre de répondre à cette question.



*Figure 3.37 : Amplitude de décomposition en fonction du temps de vieillissement pour les aciers duplex C, A et B et les alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo.*

La *Figure 3.38* présente l'évolution de la longueur d'onde de décomposition pour les deux alliages modèles ainsi que pour différents aciers duplex. Aux incertitudes de mesures près, les longueurs d'onde mesurées dans les deux alliages modèles sont identiques et sont proches de celles mesurées pour les aciers duplex. Les temps de vieillissement pour lesquels les alliages

modèles ont été caractérisés sont trop courts pour nous permettre de discuter la tendance d'évolution par rapport à celle des aciers riches en Mo ou de l'acier pauvre en Mo. En effet, on constate que jusqu'à 90 000h en temps équivalent à 323°C (10 000h à 350°C), les longueurs d'onde mesurées dans les aciers riches en Mo sont très proches de celles mesurées dans l'acier pauvre en Mo. Ce n'est que grâce aux points obtenus aux temps longs de vieillissement qu'il est possible de conclure à une différence d'exposant effectif. Un temps de vieillissement supérieur à 10 000h à 350°C est clairement indispensable si on veut pouvoir étudier les tendances.

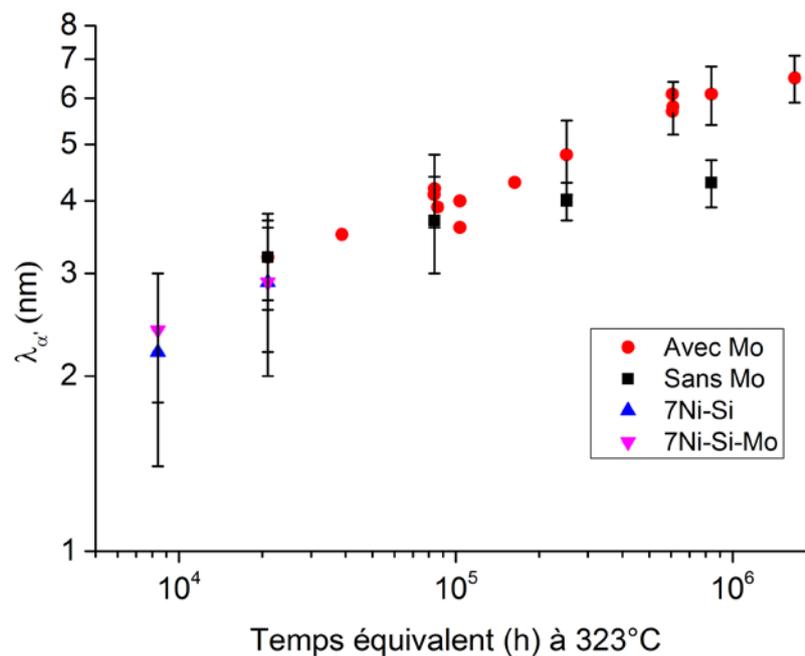


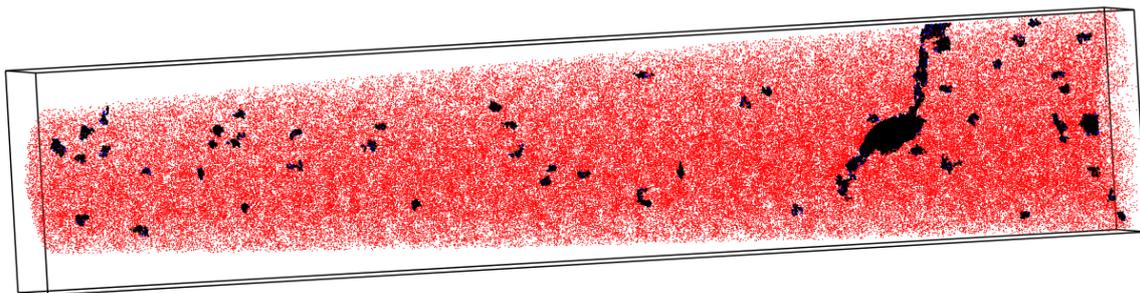
Figure 3.38 : Evolution temporelle de la longueur d'onde moyenne de décomposition pour différents aciers duplex et pour les alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo.

### 2.3.3. Caractérisation de la précipitation de phase G dans la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo

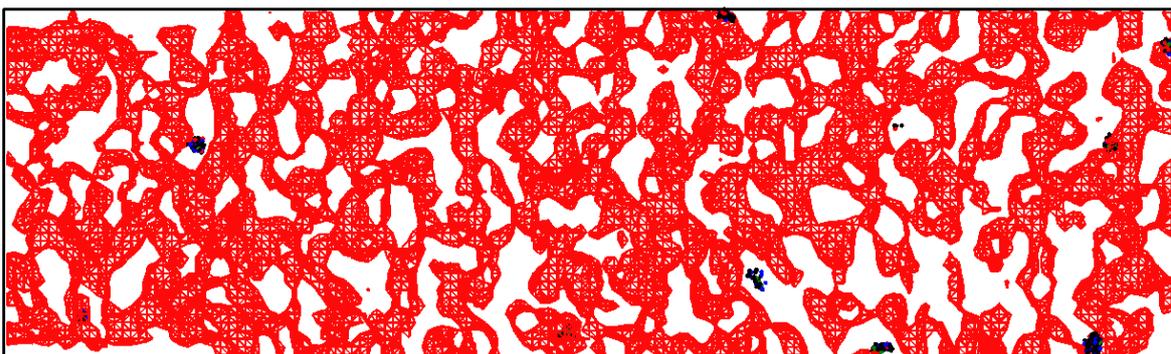
Dans la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo vieillis 1 000h à 350°C, aucun précipité de phase G n'a été observé. Compte tenu du fait que la décomposition spinodale dans ces aciers a déjà débuté, cela permet de montrer que la précipitation de phase G est postérieure à la décomposition spinodale. Ceci est en accord avec les résultats de Mateo et al. [8] qui ont montré l'existence d'un temps d'incubation pour la précipitation de la phase G par MET. Etant donné la résolution plus faible du MET et la grande résolution de la sonde, nos résultats confirment qu'il s'agit réellement d'un effet cinétique et non de résolution de technique. Ces résultats valident à nouveau le mécanisme de formation proposé par Danoix et

al. [32] puis par Mateo et al. [8]: la précipitation à l'interface  $\alpha/\alpha'$  des particules résulte du rejet progressif des éléments G-gènes des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$ .

Après 2 500h de vieillissement à 350°C, des zones enrichies en Si et Ni mal définies et diffuses se développent aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  dans la ferrite de l'alliage modèle 7Ni-Si (*Figure 3.39* et *Figure 3.40*). C'est le début de la précipitation homogène de la phase G. Dans ce même volume, un gros précipité de forme allongée et d'environ 10 nm de longueur, est visible. Ce précipité est issu de la précipitation hétérogène de la phase G sur une dislocation. On remarque l'enrichissement en éléments G-gènes le long d'une ligne partant du précipité. De plus, si on trace un profil de concentration au travers de ce précipité (*Figure 3.42*), on remarque que la concentration à cœur avoisine 60% en Ni+Si. Ce précipité est beaucoup plus riche en solutés que les précipités observés habituellement pour ce temps de vieillissement et que les amas qui l'entourent.



*Figure 3.39 : Distribution des atomes de chrome (en rouge) et précipité de phase G (en noir) dans la ferrite de l'alliage 7Ni-Si vieilli 2 500h à 350°C après application d'un seuil  $X_{Si+Ni} > 15\%$ .  $V = 34 \times 34 \times 168 \text{ nm}^3$ .*



*Figure 3.40 : Reconstruction 3D obtenue sur l'alliage modèle 7Ni-Si vieilli 2 500h à 350°C. Les lignes rouges représentent des iso surfaces calculées avec un seuil  $X_{Cr} > 24\%$ . Les points noirs représentent les atomes appartenant aux précipités de phase G (seuil  $X_{Si+Ni} > 15\%$ ).  $V = 4 \times 30 \times 100 \text{ nm}^3$ .*

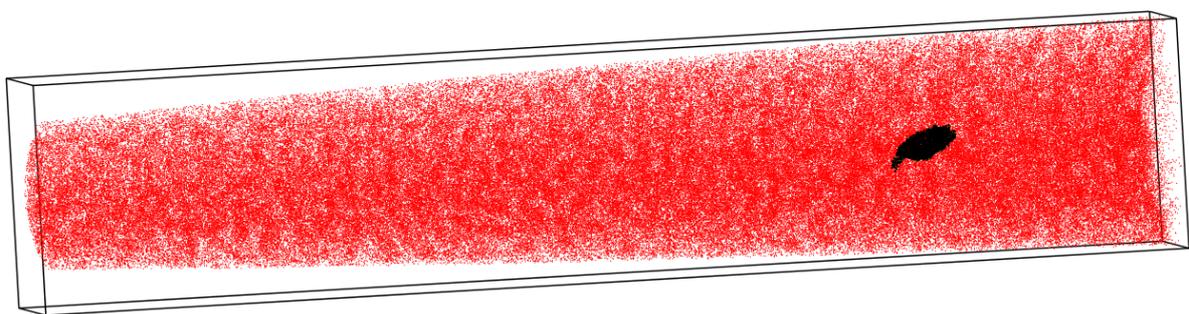
Il est intéressant de noter que les petits amas de phase G présents sur la *Figure 3.39* disparaissent des images 3D lorsqu'on applique un seuil de  $X_{Si+Ni} > 20\%$  contrairement au gros précipité comme le montre la *Figure 3.41*. Les mesures de la composition des petits amas est très difficile en raison de leur petite taille et de leur caractère diffus. Néanmoins nous avons quand même estimé leur composition, leur taille et leur densité numérique. La composition des amas (tableau 3.21) est proche de celle mesurée pour les précipités de phase G observés dans l'acier duplex C. De plus leurs rayons sont aussi pratiquement identiques (tableau 3.22).

*Tableau 3.21 : Composition des amas de phase G pour les alliages 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo et pour l'acier C.*

	7Ni-Si 2 500h	7Ni-Si-Mo 2 500h	Acier C 2 500h
Cr	14,07 ± 2,32	17,70 ± 2,20	15,49 ± 1,58
Fe	62,46 ± 3,24	59,39 ± 2,83	54,28 ± 2,18
Si	9,26 ± 1,94	7,14 ± 1,48	10,87 ± 1,36
Ni	14,21 ± 2,34	14,19 ± 2,01	16,63 ± 1,63
Mo	/	1,58 ± 0,72	0,24 ± 0,21

*Tableau 3.22 : Rayon moyen et densité des amas de phase G dans les alliages 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo et pour l'acier C.*

	7Ni-Si 2 500h	7Ni-Si-Mo 2 500h	Acier C 2 500h
Rayon moyen (nm)	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,6 ± 0,2
Densité numérique (m <sup>-3</sup> )	5,45x10 <sup>23</sup>	4,61x10 <sup>23</sup>	5,84 x10 <sup>23</sup>



*Figure 3.41 : Distribution des atomes de chrome (en rouge) et précipité de phase G (en noir) dans la ferrite de l'alliage 7Ni-Si vieilli 2 500h à 350°C après application d'un seuil  $X_{Si+Ni} > 20\%$ .  $V=34 \times 34 \times 168 \text{ nm}^3$ .*

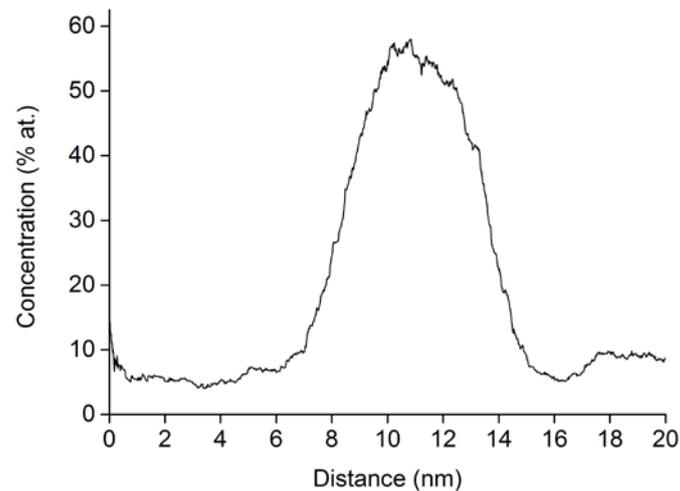


Figure 3.42 : Profil de concentration des atomes de solutés (Si+Ni) au travers le précipité de phase G dans la ferrite de l'alliage 7Ni-Si vieilli 2 500 h à 350 °C. Volume d'échantillonnage :  $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$ .

La Figure 3.43 présente un volume reconstruit de l'alliage modèle 7Ni-Si-Mo vieilli 2 500h à 350°C. On observe le même type de précipitation que pour l'alliage modèle 7Ni-Si vieilli 2 500h. En effet, on note la présence de deux familles de précipités enrichis en Ni et Si: des petits amas diffus et mal définis qui sont la signature du début de la précipitation homogène de la phase G et 4 gros précipités de diamètre compris entre 2 et 4 nm et qui ont la particularité d'être parfaitement alignés. Ces gros précipités se sont très probablement formés le long d'une ligne de dislocation.

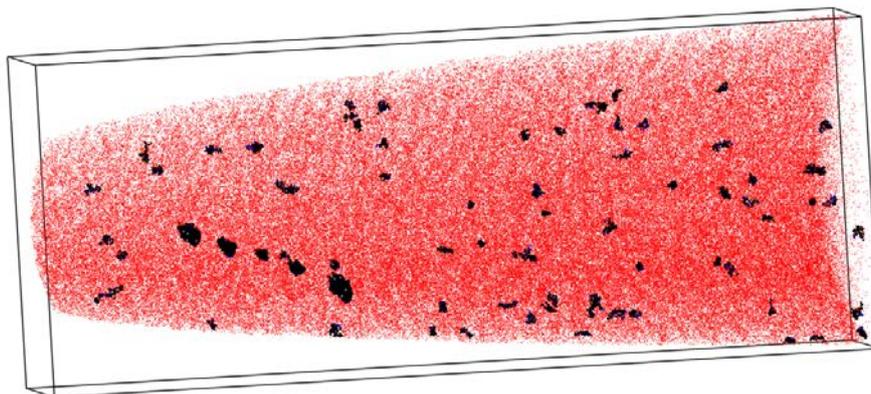


Figure 3.43 : Distribution des atomes de chrome (en rouge) et précipités de phase G (en noir) dans la ferrite de l'alliage 7Ni-Si-Mo après application d'un seuil  $X_{Si+Ni} > 15\%$ .  $V = 50 \times 50 \times 124 \text{ nm}^3$ .

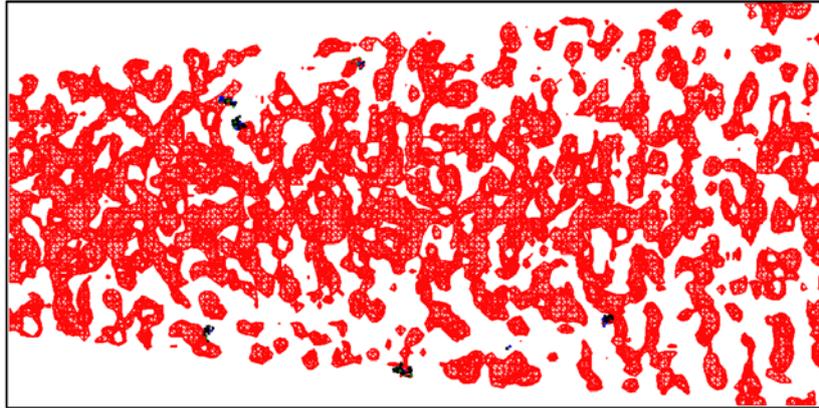


Figure 3.44 : Reconstruction 3D obtenue sur l'alliage modèle 7Ni-Si-Mo vieilli 2 500h à 350°C. Les lignes rouges représentent des iso surfaces calculées avec un seuil  $X_{Cr} > 24\%$ . Les points noirs représentent les atomes appartenant aux précipités de phase G (seuil  $X_{Si+Ni} > 15\%$ ).  $V = 4 \times 50 \times 100 \text{ nm}^3$ .

Les mesures de composition sur les petits amas sont données dans le tableau 3.21. La composition des amas dans les alliages 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo (hors Mo) sont identiques aux incertitudes de mesure près. Dans la ferrite de l'alliage 7Ni-Si-Mo, la concentration en Mo dans les précipités est plus faible que dans celle dans la matrice (tableau 3.20 et tableau 3.21). Ceci signifie que le Mo n'a pas de rôle particulier dans la formation des précipités de phase G. Le rayon moyen et la densité numérique des amas sont aussi similaires.

Ces résultats montrent que la précipitation de phase G est similaire dans les alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo et qu'elle est également très similaire à celle qui a pu être observée dans l'acier C sans Mo pour les mêmes conditions de vieillissement (Figure 3.4). Il semble donc que le Mo n'a pas d'influence sur la précipitation de phase G aux temps de vieillissement courts. Ceci est cohérent avec le comportement de la microdureté.

#### 2.4. Bilan sur les alliages modèles

Les mesures de microdureté sur la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si, 7Ni-Si-Mo et 10Ni-Si-Mo de référence ont confirmé les observations faites sur les aciers duplex : le molybdène est l'élément durcissant avant vieillissement et le nickel ne durcit pas la ferrite en solution solide. Les mesures de microdureté effectuées sur les échantillons vieillis:

- suggèrent que le Ni a un rôle important sur la cinétique de durcissement : l'augmentation de la teneur en Ni semble accélérer la cinétique de durcissement. Les

incertitudes de mesures étant importantes, l'étude des temps de vieillissement plus longs sont indispensables pour confirmer la tendance.

- Le Mo n'a pas d'influence sur l'évolution de la microdureté au moins jusqu'à 10 000h de vieillissement.
- La microdureté de la ferrite des trois alliages modèles caractérisés reste très inférieure à celle mesurée pour les aciers duplex riches en Mo et l'augmentation de la microdureté des alliages 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo semble un peu plus importante après 10 000h que celle de l'acier C qui a la même teneur en Ni.

Les analyses en sonde atomique de la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo vieillis jusqu'à 2 500h à 350°C permettent de tirer les conclusions suivantes :

- La décomposition spinodale se développe avant l'apparition de la phase G qui apparaît après un temps d'incubation compris entre 1 000h et 2 500h.
- En accord avec les résultats obtenus sur l'acier C et par Danoix et al [32] et Mateo et al. [8], la formation de la phase G commence par un rejet des éléments G-gènes des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  qui se développent. Les amas enrichis en éléments G-gènes qui apparaissent en début de précipitation sont peu concentrés validant l'hypothèse d'une formation de la phase G en au moins deux étapes.
- Le Mo ne joue pas un rôle important dans la formation de la phase G. Qu'il y ait ou pas de Mo, la cinétique de formation de la phase G en début de vieillissement est identique.

Il n'est pas possible de conclure quant au rôle du Mo sur la cinétique de la décomposition spinodale. Les caractéristiques spatiale et chimique de cette transformation de phase sont trop similaires pour l'ensemble des aciers et des alliages aux temps de vieillissement étudiés. Seules les caractérisations qui seront faites sur les échantillons vieillis 10 000h et 30 000h pourront nous permettre de conclure. Il sera d'ailleurs peut être nécessaire de prévoir des vieillissements encore plus longs.

### 3. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, la cinétique de décomposition à 350°C de la ferrite d'un acier duplex pauvre en Mo vieillis jusqu'à 100 000h a été étudiée en détail par SAT 3D et par DNPA. L'évolution des propriétés mécaniques de la ferrite de cet acier a aussi été investiguée par l'intermédiaire de mesures de microdureté. Cette étude a été comparée à celles déjà disponibles sur des aciers duplex riches en Mo [1,2]. Les conclusions qui découlent des résultats de ce travail sont les suivantes :

- Les analyses en SAT 3D ont montré que la décomposition spinodale se développe moins vite dans l'acier C pauvre en Mo que dans les aciers riches en Mo. Il en résulte un exposant effectif de décomposition plus faible, 0,07 contre 0,16 pour les aciers riches en Mo et un enrichissement plus lent des zones  $\alpha'$  en chrome. De plus, l'application de la théorie de Huse à l'évolution de la longueur d'onde met en évidence un comportement particulier dans l'acier C en début de cinétique.
- Le traitement des spectres DNPA des aciers A et C par la théorie linéaire HC et par la théorie CHC a permis de montrer que le faible exposant effectif de l'évolution de la longueur d'onde de la décomposition spinodale ne peut être expliqué par la théorie linéaire de CH et que les effets linéaires liés aux fluctuations de concentration thermiques ne permettent pas d'expliquer les évolutions cinétiques. Ce traitement a mis en évidence la présence d'effets non linéaires importants probablement liés à la trempe pour les deux aciers A et C.
- L'étude de la précipitation de la phase G dans la ferrite de l'acier C par SAT 3D montre que les précipités se situent aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  et qu'il y a une synergie entre la décomposition spinodale et la précipitation de phase G, comme dans les aciers riches en Mo. En revanche, l'intensité de précipitation est plus faible dans la ferrite de l'acier C. Cette étude ainsi que l'étude de la cinétique de décomposition de la ferrite dans les alliages modèles a permis de confirmer le mécanisme de formation des précipités de phase G proposé par Danoix et al et Mateo et al. [8] et l'existence d'un temps d'incubation. Nous avons également montré que les particules de phase G ne sont plus stables à partir de 550°C contrairement à ce qui est avancé dans la littérature [23,25]. Les traitements de restauration ne peuvent donc pas être utilisés pour estimer la contribution de la phase G au durcissement de la ferrite à basse température.

- Aux paramètres ajustés près, l'application des modèles d'Ardell et de Cahn aux données obtenues pour les aciers A et C tendent à montrer que la phase G n'aurait pas le rôle négligeable qu'on lui prête dans le durcissement lorsque la densité est élevée et ce surtout en début de cinétique.
- La comparaison des mesures de microdureté sur la ferrite de l'ensemble des aciers a permis de confirmer que la ferrite des aciers riches en Mo durcit beaucoup plus que celle des aciers pauvres en Mo au cours du vieillissement. De plus, la ferrite des aciers riches en Mo est plus dure d'environ 30 HV avant vieillissement. Des calculs de durcissement par solution solide ont permis d'attribuer cette différence à la concentration en Mo plus élevée. La concentration plus élevée en Ni ne participe presque pas au durcissement par solution solide de la ferrite.
- Les mesures de microdureté sur les alliages modèles vieillis jusqu'à 10 000h à 350°C suggèrent qu'une concentration en Ni plus élevée engendre un durcissement plus important au cours du vieillissement. Cette tendance nécessite d'être confirmée en raison des grandes incertitudes de mesures.
- Les mesures de microdureté et les analyses en sonde atomique de la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo ayant la même teneur en Ni mais des teneurs en Mo différentes ne révèlent pas de différences cinétiques entre ces deux alliages modèles pour des temps de vieillissements inférieurs à 10 000h. Ces résultats montrent que le Mo n'a pas d'influence significative sur la cinétique de décomposition et de durcissement au moins aux temps courts. Les cinétiques d'évolution de la microdureté et des transformations de phase sont parfaitement cohérentes.

Bien que ces résultats permettent de répondre à certaines questions, les perspectives de ce travail sont nombreuses :

- L'étude de la cinétique d'un seul acier duplex pauvre en Mo n'est pas suffisante. En effet il se peut que certains comportements observés (notamment les exposants effectifs plus faibles) ne soient pas représentatifs de ce type de produits. Il est donc nécessaire d'étudier des cinétiques de transformations de phase dans d'autres produits pauvres en Mo.
- L'origine de la synergie observée entre la décomposition spinodale et la précipitation de phase G n'est pas expliquée. Les simulations Monte Carlo détaillées dans le chapitre 4 vont permettre de répondre à cette question.

- Les exposants effectifs mesurés n'évoluent pas au cours de la cinétique, même après un temps de vieillissement très long. Notamment, nous n'observons pas l'augmentation de l'exposant effectif du rayon des particules de phase G vers la valeur  $1/3$  lorsque le régime de coalescence opère. Les simulations Monte Carlo détaillées dans le chapitre 4 vont aussi permettre de répondre à cette question.
- Le traitement des spectres DNPA par la méthode CHC ayant montré la présence d'effets non linéaires importants, un traitement par la théorie LBM pourrait apporter des informations complémentaires sur la cinétique de décomposition spinodale.
- Les théories utilisées pour les calculs de durcissement sont assez simplistes. L'utilisation de méthodes plus fines telles que la dynamique des dislocations pourraient permettre d'avoir une meilleure estimation du durcissement en quantifiant l'effet des caractéristiques de la décomposition spinodale et de la phase G (longueur d'onde, amplitude de concentration, taille des particules et densité).
- L'étude sur les alliages modèles est incomplète. Les cinétiques des alliages déjà analysés doivent être poursuivies et les autres alliages modèles doivent être analysés.

## Bibliographie

- [1] S. Novy, Mécanismes de Vieillissement À Très Longue Échéance Des Aciers Inoxydables Austénoferritiques, UFR Sciences et Techniques, 2009.
- [2] C. Pareige, S. Novy, S. Sallet, P. Pareige, J. Nucl. Mater. 411 (2011) 90.
- [3] M. Thuvander, H.-O. Andren, K. Stiller, Q.-H. Hu, Ultramicroscopy 73 (1998) 279.
- [4] M. Hedin, Sensibilité aux conditions initiales de l'évolution microstructurale de la ferrite d'aciers austeno-ferritiques vieillis dans le domaine 300-400°C, Université de Rouen, 1998.
- [5] P. Auger, F. Danoix, A. Menand, S. Bonnet, J. Bourgoïn, M. Guttman, Mater. Sci. Technol. 6 (1990) 301.
- [6] M.K. Miller, J. Bentley, Mater. Sci. Technol. 6 (1990) 285.
- [7] J.J. Shiao, C.H. Tsai, J.J. Kai, J.H. Huang, J. Nucl. Mater. 217 (1994) 269.
- [8] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer, J. Mater. Sci. 32 (1997) 4533.
- [9] B.D. Gaulin, S. Spooner, Y. Morii, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 668.
- [10] H.-O. Carmesin, D.W. Heermann, K. Binder, Z. Für Phys. B Condens. Matter 65 (1986) 89.
- [11] F. Bley, Acta Metall. Mater. 40 (1992) 1505.
- [12] F. Danoix, Phénomènes de Décomposition de La Ferrite Des Aciers Austénos-Ferritiques, Faculté des sciences de l'université de Rouen, 1991.
- [13] F.B. Pickering, Physical Metallurgy and the Design of Steels, Applied Science Publishers, 1978.
- [14] R. Labusch, Phys. Status Solidi B 41 (1970) 659.
- [15] J.M. Rosenberg, H.R. Piehler, Metall. Trans. 2 (1971) 257.
- [16] D. Terentyev, G. Bonny, L. Malerba, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 267 (2009) 3155.
- [17] C. Pöhl, J. Schatte, H. Leitner, Mater. Sci. Eng. A 559 (2013) 643.
- [18] G. Cacciamani, A. Dinsdale, M. Palumbo, A. Pasturel, Intermetallics 18 (2010) 1148.
- [19] S. Schmauder, C. Kohler, Comput. Mater. Sci. 50 (2011) 1238.
- [20] L. Zwell, D.E. Carnahan, G.R. Speich, Metall. Trans. 1 (1970) 1007.
- [21] R. Dakhlaoui, C. Braham, A. Baczmański, Mater. Sci. Eng. A 444 (2007) 6.
- [22] H.M. Chung, O.K. Chopra, Kinetics and Mechanism of Thermal Aging Embrittlement of Duplex Stainless Steels, Argonne National Lab., IL (USA), 1987.

- [23] H.M. Chung, T.R. Leax, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 249.
- [24] F. Danoix, P. Auger, *Mater. Charact.* 44 (2000) 177.
- [25] S.L. Li, H.L. Zhang, Y.L. Wang, S.X. Li, K. Zheng, F. Xue, X.T. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* 564 (2013) 85.
- [26] F. Danoix, P. Bas, J.P. Massoud, M. Guttman, P. Auger, *Appl. Surf. Sci.* 67 (1993) 348.
- [27] A. Houssaye, *Rapport de Stage Master*, Université de Rouen, 2014.
- [28] J.W. Cahn, *Acta Metall.* 11 (1963) 1275.
- [29] A.J. Ardell, *Metall. Trans. A* 16 (1985) 2131.
- [30] H.M. Ledbetter, R.P. Reed, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2 (1973) 531.
- [31] O. Soriano-Vargas, E.O. Avila-Davila, V.M. Lopez-Hirata, N. Cayetano-Castro, J.L. Gonzalez-Velazquez, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 2910.
- [32] F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, *Surf. Sci.* 266 (1992) 364.
- [33] H.-O. Carmesin, D.W. Heermann, K. Binder, *Z. Für Phys. B Condens. Matter* 65 (1986) 89.

## Chapitre 4 : Modélisation des transformations de phases des aciers duplex – comparaison avec l'expérience

La modélisation des transformations de phases observées lors du vieillissement de la ferrite des aciers duplex est complexe. En effet, on doit être capable de modéliser à la fois la décomposition spinodale et la précipitation de phase G. Ceci est d'autant plus difficile que la ferrite des aciers duplex est composée de nombreux éléments chimiques. Pour simplifier le problème, il a été décidé de modéliser la ferrite par un alliage ternaire ABC où A et B doivent démixer via un mécanisme de décomposition spinodale comme le Fe et le Cr dans la ferrite. C doit former des précipités  $\beta$  aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  comme le Ni, Si, Mn et Mo forment les précipités de phase G. L'élément C représente donc tous les éléments chimiques « G-gènes ». Pour simuler un tel système, la méthode Monte Carlo cinétique (MCC) a été choisie. Pour notre étude, cette méthode de simulation présente trois principaux avantages : 1) on peut modéliser le mécanisme de diffusion qui opère dans les aciers. 2) les simulations se font aux mêmes échelles que les résultats de sonde atomique. 3) les résultats de ces simulations peuvent être traités avec les mêmes outils que ceux de sonde atomique.

Pour pouvoir mettre en œuvre cette méthode, on a besoin d'un modèle de cohésion (pour la partie thermodynamique du modèle) et d'un modèle de diffusion (pour simuler le vieillissement thermique). Les modèles de cohésion disponibles sont détaillés dans ce chapitre.

### 1. Modélisation de la ferrite des aciers duplex par un alliage ABC triphasé

#### 1.1. Paramètres thermodynamiques et section ternaire simulée

Dans cette partie, nous allons d'abord discuter des différents modèles de cohésions décrits dans la littérature pour le système Fe-Cr. Une fois le modèle de cohésion choisi, il nous sera possible d'établir un diagramme de phase simulé du système Fe-Cr.

Ensuite, nous allons décrire la méthode que nous avons utilisée pour inclure l'élément C au système et pour choisir les paramètres thermodynamiques associés aux systèmes binaires AC et BC. Enfin la section ternaire issue de ces paramètres sera présentée.

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.3 du chapitre 1, une des particularités du système Fe-Cr est l'inversion du signe de l'enthalpie libre de mélange à basse température pour une concentration en chrome d'environ 10 %at. Cette inversion est responsable d'une transition entre mise en ordre et démixtion. Certains modèles de cohésion existants rendent compte de ce phénomène. On peut en citer trois types : 1) les potentiels Fe-Cr de type EAM (Embedded Atom Method) [1–3]. 2) les Hamiltoniens basés sur des interactions de paires. [4–6] 3) les modèles d'expansion d'amas [7].

Les modèles de cohésion 1) et 3) ne simulent pas correctement la force motrice de précipitation lorsqu'un réseau rigide est utilisé. En effet, même si les potentiels EAM (Embedded Atom Method) d'Olsson et al. [3] ou de Bonny et al. [1] reproduisent correctement la lacune de miscibilité du système Fe-Cr quand l'entropie de vibration est prise en compte, ils ne sont plus aussi bons lorsqu'ils sont utilisés en simulations Monte Carlo sur réseau rigide dans lesquelles l'entropie de vibration n'est pas prise en compte. Dans ce cas le  $T_c$  simulé est trop élevé. Par conséquent, les tailles caractéristiques de la décomposition spinodale simulée vont être plus petites que celles observées expérimentalement [8]. En revanche le modèle de cohésion 2) est bien adapté si l'on simule sur un réseau rigide. Cependant, ce modèle a été développé pour le système binaire Fe-Cr. Il n'existe pas de paramètres pour les éléments comme le Ni, Si, Mn et Mo participant à la formation de la phase G. En l'état, on ne peut pas les utiliser pour modéliser notre alliage ternaire ABC.

Donc, au vu des problèmes posés par l'utilisation des modèles de cohésions existants, il a été décidé d'utiliser un modèle basique d'interactions de paires portant jusqu'aux seconds voisins, indépendants de la température et de la concentration. Ce modèle de cohésion ne reproduira donc pas l'inversion du signe de l'enthalpie de mélange du système Fe-Cr mais aura l'avantage de reproduire correctement la force motrice de précipitation et de permettre la simulation de la cinétique dans un système ternaire.

### a) Alliage binaire AB

Pour pouvoir simuler correctement les transformations de phases de la ferrite, les paramètres thermodynamiques qui permettent de reproduire correctement la lacune de miscibilité du système Fe-Cr, au moins entre 300°C et 500°C doivent être déterminés. Cependant comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la partie basse température ( $T < 500^\circ\text{C}$ ) du digramme de phase Fe-Cr est encore sujette à controverse, avec des limites de la lacune de miscibilité très différentes selon les auteurs. Nous avons donc choisi d'ajuster les paramètres du Monte Carlo pour qu'ils reproduisent les données expérimentales obtenues à 400°C et 500°C (tableau 4.1).

Ce travail a été réalisé par Stéphane Novy pendant sa thèse [9] selon la méthode décrite dans la partie 2.1 du chapitre 2. Le diagramme de phase Fe-Cr obtenu est présenté en *Figure 4.1* et les énergies d'ordre utilisées sont données dans le tableau 4.2.

Tableau 4.1 : Limites de solubilités du Cr dans  $\alpha$  et  $\alpha'$  à 400°C et 500°C

	400°C		500°C	
	$X_{Cr}^{\alpha}$ (% at.)	$X_{Cr}^{\alpha'}$ (% at.)	$X_{Cr}^{\alpha}$ (% at.)	$X_{Cr}^{\alpha'}$ (% at.)
expérience	9 [10]	95 [10]	14 [11,12]	83-88 [11-13]
simulation	8,5	92,8	14	85

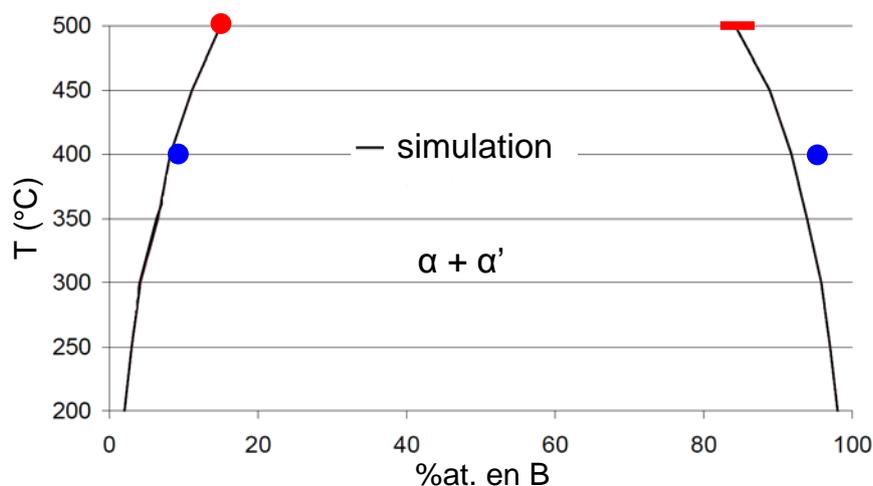


Figure 4.1 : Diagramme de phase AB simulé dans l'ensemble semi-grand canonique sur lequel sont reportées des données expérimentales (symbols bleus et rouges).

Les limites de solubilité simulées à 500°C sont proches de celles obtenues expérimentalement pour le système Fe-Cr. Ceci valide les énergies d'ordre choisies.

Tableau 4.2 : Energies d'ordre (en eV) utilisées pour simuler le diagramme de phase AB et la section ternaire.

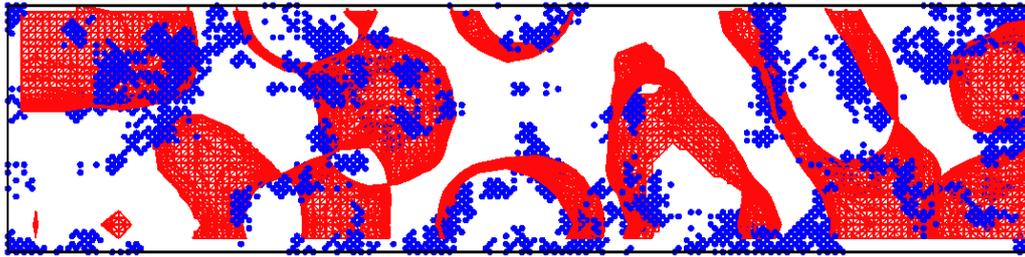
	$\omega_{AB}$	$\omega_{AC}$	$\omega_{BC}$
1 <sup>er</sup> voisins	-0,035	-0,045	-0,045
2 <sup>ème</sup> voisins	-0,012	-0,03	-0,03

#### b) Alliage ternaire ABC

Comme mentionné précédemment, le but est de reproduire les transformations de phase que l'on observe dans la ferrite des aciers duplex. L'enjeu est donc de réussir à faire précipiter une troisième phase riche en C à l'interface entre  $\alpha$  et  $\alpha'$ . Chen [14] a proposé un modèle en champ moyen qui permet d'obtenir, dans un alliage ternaire ABC, des précipités aux interfaces des zones générées par une décomposition de type spinodal. Pour obtenir une telle

structure, il décrit un modèle dans lequel toutes les énergies d'ordre sont égales et élevées en valeur absolue, il en résulte donc une section isotherme symétrique dans laquelle le domaine ternaire recouvre presque 100% de la section isotherme.

Dans un premier temps, nous avons essayé de reproduire le même type de système en Monte Carlo en prenant des énergies d'ordre telles que  $\omega_{AB}^1 = \omega_{AC}^1 = \omega_{BC}^1$  et  $\omega_{AB}^2 = \omega_{AC}^2 = \omega_{BC}^2$ . Ces énergies étant égales à celles utilisées pour le système AB (tableau 4.2). Un exemple de volume simulé avec ces paramètres est donné en *Figure 4.2*. Les paramètres choisis permettent en effet de créer une nouvelle phase riche en C aux interfaces  $\alpha/\alpha'$ . Par contre on n'observe pas la formation de précipités mais plutôt un mouillage de ces interfaces par les atomes C.



*Figure 4.2 : Image filtrée d'un volume de l'alliage ABC simulé avec les énergies d'ordre telles que  $\omega_{AB} = \omega_{AC} = \omega_{BC}$ . Les zones  $\alpha'$  sont en rouge et les zones riches en C sont en bleu. Les seuils de concentration sont de 30% pour B et 20% pour C.  $V=9 \times 5 \times 37 \text{ nm}^3$ .*

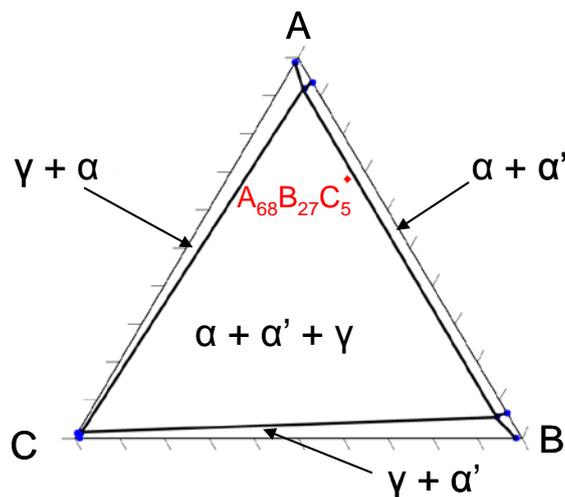
Ce phénomène particulier se manifeste car les énergies d'interface entre A et C d'une part et B et C d'autre part sont trop faibles. Ces énergies [15] s'expriment en fonction des énergies d'ordre selon :

$$\begin{aligned} E_{\text{int}}^{100}(\text{X}/\text{Y}) &= -2\omega_{\text{XY}}^{(1)} - \omega_{\text{XY}}^{(2)} \\ E_{\text{int}}^{110}(\text{X}/\text{Y}) &= -\omega_{\text{XY}}^{(1)} - \omega_{\text{XY}}^{(2)} \end{aligned} \quad (4.1)$$

En prenant les valeurs des énergies d'ordre correspondant à la *Figure 4.2* on obtient les valeurs d'énergies interfaciales suivantes :  $E_{\text{int}}^{100}(\text{A}/\text{C}) = E_{\text{int}}^{100}(\text{B}/\text{C}) = 159 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $E_{\text{int}}^{110}(\text{A}/\text{C}) = E_{\text{int}}^{110}(\text{B}/\text{C}) = 129 \text{ mJ.m}^{-2}$ . Pour augmenter la valeur des énergies d'interface A/C et B/C il faut donc augmenter celle des énergies d'ordre correspondantes  $\omega_{AC}$  et  $\omega_{BC}$ . Après de nombreux essais, nous avons opté pour les valeurs de  $\omega_{AC}$  et  $\omega_{BC}$  données dans le tableau 4.2. Les nouvelles valeurs d'énergies d'interface calculées à partir de ces énergies d'ordre sont :

$E_{\text{int}}^{100}(\text{A/C}) = E_{\text{int}}^{100}(\text{B/C}) = 232 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $E_{\text{int}}^{110}(\text{A/C}) = E_{\text{int}}^{110}(\text{B/C}) = 205 \text{ mJ.m}^{-2}$ . Ces valeurs permettent d'éliminer le phénomène de mouillage et d'obtenir la formation de précipités de phase riche en C aux interfaces  $\alpha/\alpha'$ . De plus, ces paramètres n'engendrent pas de facettage, les précipités simulés sont quasi sphériques.

La section isotherme simulée à  $350^\circ\text{C}$  avec les énergies d'ordre données dans le tableau 4.2 est présentée en *Figure 4.3*. Celle-ci est symétrique pour les domaines  $(\alpha+\gamma)$  et  $(\alpha'+\gamma)$  puisque  $\omega_{\text{AC}} = \omega_{\text{BC}}$  et la partie triphasée couvre la quasi-totalité de la section. La composition de l'alliage ABC qui permet d'avoir des fractions volumiques de phase  $\alpha'$  et  $\beta$  d'équilibre proches des celles observées expérimentalement c'est-à-dire 25% et 8% respectivement, est  $\text{A}_{68}\text{B}_{27}\text{C}_5$ .



*Figure 4.3 : Section isotherme du système ABC simulée à  $350^\circ\text{C}$  dans l'ensemble semi-grand canonique.*

## 1.2. Paramètres cinétiques

Dans cette partie, nous présentons les paramètres cinétiques utilisés pour simuler la diffusion des éléments A, B et C. Comme nous allons le voir dans la suite, les paramètres pour A et B proviennent de propriétés physiques du fer et du chrome alors que les paramètres pour C ont été ajustés.

### a) Alliage binaire AB

Le modèle de diffusion utilisé est celui décrit dans la partie 2.2.2 du chapitre 2. Les paramètres utilisés pour le système AB sont regroupés dans le tableau 4.3. Ces paramètres ont été dérivés des énergies de cohésion du fer et du chrome pur [16], des énergies de migration du fer et du chrome dans le fer calculées par ab initio [17] et des énergies de formation de la

lacune dans le fer pur et le chrome pur obtenues par les potentiels 2BM (2 bands model) [8]. Ces valeurs sont indiquées dans le tableau 4.4. La fréquence d'attaque  $\nu$  est égale à  $3,65 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$ . Cette valeur a été déterminée par Soisson et al. [18] à partir des valeurs du facteur pré exponentiel  $D_0$  du coefficient d'autodiffusion du fer [19].

Tableau 4.3 : Energies (en eV) utilisées pour les simulations MCC. V représente la lacune.

$\varepsilon_{AA}^1 = -1,07$	$\varepsilon_{BB}^1 = -1,025$	$\varepsilon_{CC}^1 = -1$
$\varepsilon_{AB}^1 = -1,03$	$\varepsilon_{AC}^1 = -1,013$	$\varepsilon_{BC}^1 = -0,99$
$\varepsilon_{AB}^2 = 0,006$	$\varepsilon_{AC}^2 = 0,015$	$\varepsilon_{BC}^2 = 0,015$
$\varepsilon_{AV} = -0,305$	$\varepsilon_{BV} = -0,151$	$\varepsilon_{CV} = -0,148$
$E_s^A = -8,68$	$E_s^B = -8,34$	$E_s^C = -8,13$

Tableau 4.4 : Paramètres physiques (en eV) utilisés pour calculer les énergies relatives à A et B. Les paramètres ajustés (en eV) pour C sont aussi indiqués.

	A=Fe	B=Cr	C
$E_{coh}$	-4,28 [16]	-4,10 [16]	-4
$E_{f(V)}$	1,84 [8]	2,89 [8]	2,82
$E_{mig}$	0,65 [17]	0,52 [17]	0,55

Pour valider ces paramètres, il a été entrepris de comparer les résultats obtenus avec ces paramètres à des analyses en sonde atomique réalisées par Pareige et al. [8] sur des alliages Fe-25%Cr vieilliss 50h et 240h à 500°C. On a donc simulé un alliage  $A_{75}B_{25}$  à 500°C. Ces simulations ont été effectuées à partir d'une configuration initiale aléatoire d'atomes de A et de B répartis sur 186 624 sites. Pour vérifier si la cinétique simulée correspond à celle observée expérimentalement, il est nécessaire de corriger le temps Monte Carlo. En effet, la concentration de lacunes étant beaucoup plus élevée dans la boîte de simulation que la concentration d'équilibre réelle, le temps Monte Carlo est plus petit que le temps réel. Un moyen couramment utilisé pour corriger le temps Monte Carlo est d'utiliser la concentration de lacune théorique à la température de vieillissement. Celle-ci est calculée à partir de l'énergie de formation de lacune dans A, c'est-à-dire dans le fer pur. Cependant, dans le cas présent, si l'on effectue cette correction, le temps ainsi corrigé ne correspond pas au temps réel. Cela signifie que l'énergie de formation de lacune choisie n'est pas correcte. Ceci n'est pas surprenant, l'alliage simulé est un alliage concentré. On a donc synchronisé le temps Monte Carlo en prenant comme référence de temps le temps simulé pour lequel la microstructure correspond à la microstructure expérimentale à 50h. Cette correspondance a été obtenue pour un temps Monte Carlo de  $4,17 \times 10^5$  h. Le facteur de correction est donc de

$\frac{50}{4,17 \times 10^{-5}} = 1,2 \times 10^6$ . Ce facteur permet de calculer une énergie de formation de lacune effective pour le système binaire AB en utilisant la relation suivante :

$$E_{f(V)}^{\text{eff}} = -k_b T \ln \left( \frac{t_{MC}}{t_{\text{réel}}} \right) C_V^{\text{simu}} \quad (4.2)$$

L'énergie de formation de la lacune effective calculée ainsi est  $E_{f(V)}^{\text{eff}} = 1,74 \text{ eV}$ . Cette valeur est légèrement inférieure à celle calculée dans le Fe (voir tableau 4.4).

*Tableau 4.5 : Largeur des zones  $\alpha'$  et concentration en chrome de ces zones mesurées dans l'alliage simulé  $A_{75}B_{25}$  à  $500^\circ\text{C}$  et dans l'alliage  $Fe_{75}Cr_{25}$  vieilli à la même température et analysé par sonde atomique.*

	simulation (cette étude)		simulation (2BM) [8]		expérience [8]	
temps (h)	50	243	50	240	50	240
$X_{Cr}^{\alpha'}$ (%at.)	43,4	51,9	59,3	62,9	43,3	53,8
L (nm)	2,2	3	0,7	0,9	2,1	3

Les résultats présentés dans le tableau 4.5 montrent un très bon accord entre la simulation effectuée dans le cadre de cette thèse et l'expérience. Ceci signifie que les paramètres et le modèle utilisés reproduisent correctement la cinétique expérimentale à  $500^\circ\text{C}$ . Dans ce tableau, les résultats des simulations obtenus avec les potentiels 2BM par Pareige et al. [8] sont aussi reportés. On voit clairement ici les limites de ces potentiels lorsqu'ils sont utilisés dans le cadre de simulations sur réseau rigide. En effet, comme mentionné plus haut, la lacune de miscibilité étant plus large et le  $T_c$  plus haut qu'expérimentalement, les concentrations des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  obtenues par simulation sont trop importantes et les largeurs de domaines beaucoup plus petites que celles observées par sonde atomique. Ceci est également clairement illustré la *Figure 4.4*.

La comparaison entre les deux modèles de simulation et l'expérience montre l'intérêt du choix de notre modèle par rapport au potentiels 2BM pour simuler les transformations de phases observées expérimentalement.

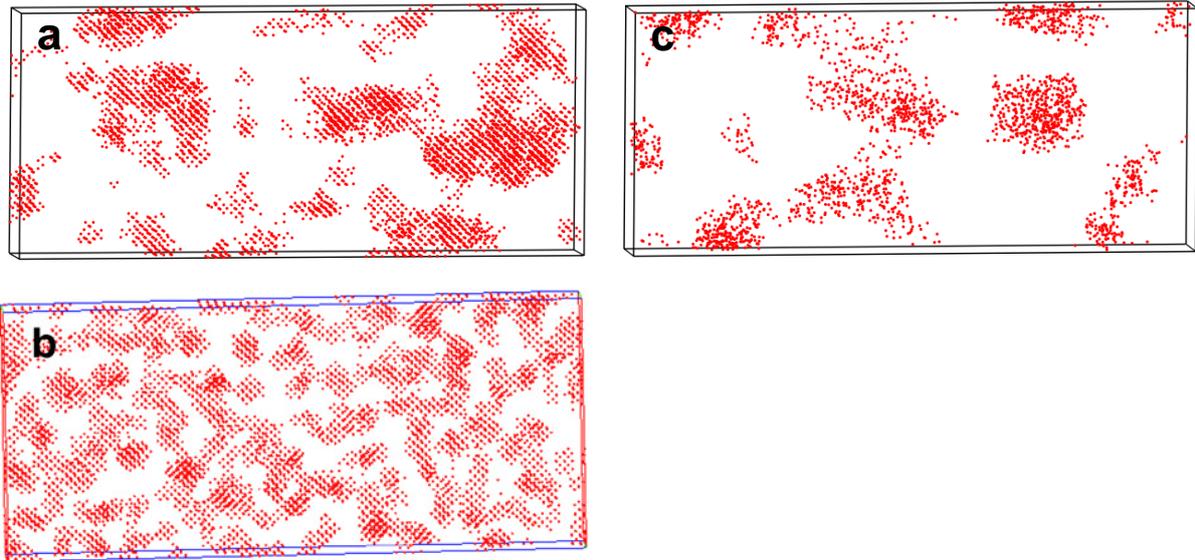


Figure 4.4 : Cartographie du chrome ou de B pour les zones enrichies à plus de 30% après 50h de vieillissement à 500°C. a) simulation liaisons coupées de l'alliage  $A_{75}B_{25}$ , b) simulation 2BM de l'alliage  $A_{75}B_{25}$  [8], c) expérience en sonde atomique sur l'alliage Fe-25%Cr [8]. Pour a) et c)  $V=9 \times 2,4 \times 20 \text{ nm}^3$ . Pour b)  $V=9 \times 2,4 \times 24 \text{ nm}^3$ .

#### b) Alliage ternaire ABC

Le modèle binaire AB validé, il reste à ajuster les paramètres énergétiques pour l'élément C. Ces paramètres sont indiqués dans le tableau 4.4 et les énergies d'interaction qui en découlent dans le tableau 4.3. Comme nous n'avons pas d'a priori sur la valeur de l'énergie de cohésion de C, on a choisi une valeur proche de celle du fer et du chrome, c'est à dire -4 eV. L'ajustement de l'énergie de migration de C dans A est basé sur les coefficients de diffusion du Ni et du Si dans Fe. En effet, l'élément C représente les espèces chimiques participant à la formation de la phase G, qui sont principalement le Ni et le Si. Nous avons choisi, en première approximation, que l'énergie de migration de C dans A vaut

$$\frac{E_{\text{mig}(\text{Si})}^{\text{Fe}} + E_{\text{mig}(\text{Ni})}^{\text{Fe}}}{2} = 0,55 \text{ eV}.$$

L'énergie de formation de la lacune dans C permet d'estimer la valeur de l'énergie d'interaction entre la lacune et C, comme nous l'avons vu dans la partie 2.2.3 du chapitre 2. De cette énergie d'interaction découle l'énergie de liaison entre la lacune et C, exprimée par la relation suivante :

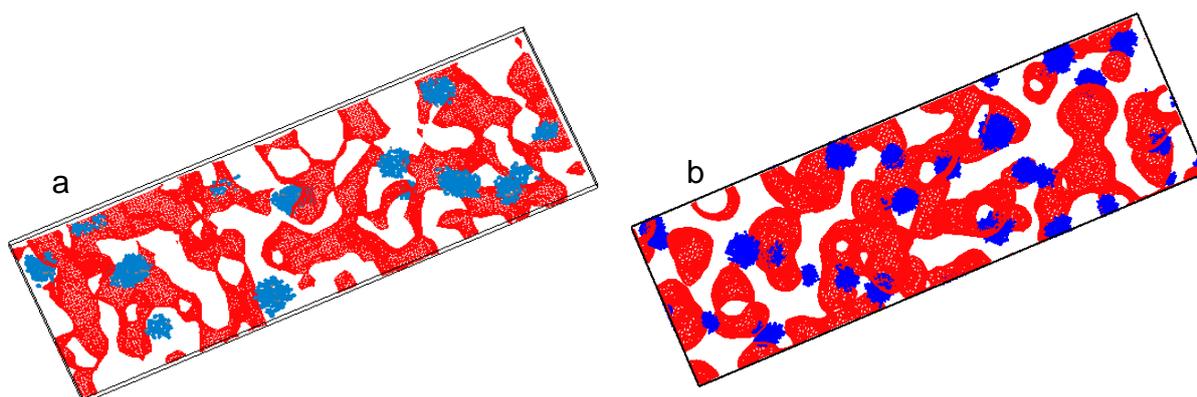
$$E_{\text{liaison}}(\text{C}-\text{V}) = \epsilon_{\text{AC}} + \epsilon_{\text{AV}} - \epsilon_{\text{AA}} - \epsilon_{\text{CV}} \quad (4.3)$$

Il est connu que si l'énergie de liaison entre C et la lacune est trop importante, il apparait un effet de piégeage comme c'est le cas dans le système Fe-Cu [15], où la lacune se trouve

piégée par les amas de Cu. Ceci a pour conséquence de ralentir fortement l'avancement de la cinétique. Dans ce système, l'énergie de liaison entre le Cu et la lacune est de 0,191 eV. Pour éviter le phénomène de piégeage, il faut donc que  $E_{\text{liaison}}(\text{C-V})$  soit très inférieure à cette valeur. En prenant une énergie de formation de la lacune dans C de 2,82 eV qui est de proche de celle pour le chrome (2,89 eV), on obtient  $E_{\text{liaison}}(\text{C-V}) = -0,1$  eV i.e légèrement répulsive.

### 1.3. Cinétique de décomposition de l'alliage $A_{68}B_{27}C_5$ et comparaison avec un acier duplex

Comme mentionné précédemment, la composition de l'alliage  $A_{68}B_{27}C_5$  a été choisie car elle est proche de la composition de la ferrite des aciers duplex riches en Mo et qu'elle correspond à des fractions volumiques d'équilibre de phase  $\alpha'$  et de phase  $\beta$  respectivement égales à 25% et 8%. Ces valeurs sont équivalentes à celles mesurées en sonde atomique dans la ferrite d'aciers duplex riches en Mo. La *Figure 4.5* présente la microstructure de la ferrite d'un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C obtenue par sonde atomique et celle obtenue par simulation dans l'alliage  $A_{68}B_{27}C_5$  à 350°C. Il est important de noter que les deux images représentent le même volume de matière, les échelles sont donc les mêmes. La microstructure simulée est très proche de celle observée expérimentalement. En effet on observe une structure interconnectée de zones riches en B, signature de la décomposition spinodale  $\alpha/\alpha'$  et la présence de précipités de phase  $\beta$  aux interfaces entre  $\alpha$  et  $\alpha'$ .



*Figure 4.5 : Image filtrée a) d'un volume de sonde atomique dans la ferrite d'un acier duplex vieilli 100 000h à 350°C et b) d'un volume simulé de l'alliage  $A_{68}B_{27}C_5$  à 350°C. Les zones  $\alpha'$  sont en rouge et les précipités de phase  $\beta$  (ou phase G) sont en bleu. Les seuils de concentration sont de 26% pour le Cr (ou B) et 20% pour Ni+Si (ou C).  $V=15 \times 5 \times 47 \text{ nm}^3$ .*

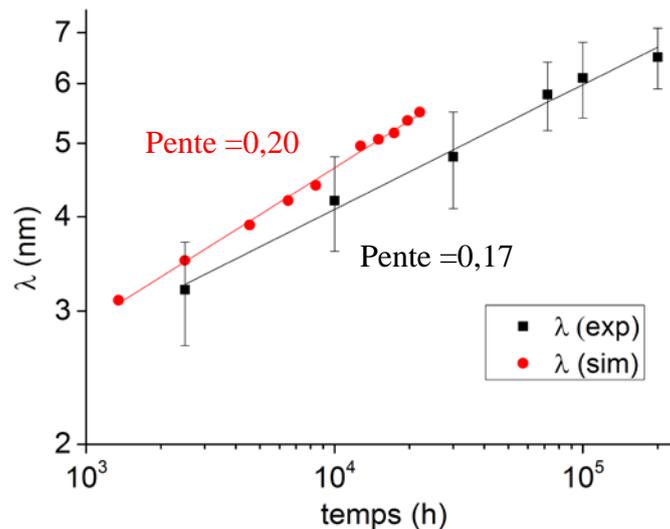
Dans la suite, nous allons comparer quantitativement la cinétique simulée avec celle des aciers duplex A et B présentée dans le chapitre 3. Comme pour l'alliage binaire AB, le temps

Monte Carlo a été ajusté par comparaison à l'expérience. Au vu des cinétiques expérimentales et simulées, à la microstructure simulée ayant pour temps  $t_{MC}=2,8 \times 10^{-4} h$  correspond la microstructure de l'acier A vieilli pendant  $t_V=2\,500 h$ . Le facteur de synchronisation vaut

$$\frac{t_V}{t_{MC}} = 8,93 \times 10^6. \text{ Ceci correspond à une énergie de formation de lacune effective de } 1,53 \text{ eV.}$$

L'énergie de formation de lacune dans cet alliage plus concentré que l'alliage binaire AB, est encore plus faible.

Comme dans le chapitre 3, la cinétique de la décomposition spinodale a été suivie par l'intermédiaire de la longueur d'onde moyenne de décomposition. Celle-ci a été calculée par auto corrélation 1D comme pour les aciers (partie 1.2.6 du chapitre 2). La *Figure 4.6* présente l'évolution temporelle de la longueur d'onde moyenne simulée et celle obtenue dans la ferrite des aciers duplex A et B. Les valeurs de  $\lambda$  simulées sont très proches de celles mesurées expérimentalement. Il en est de même pour les exposants effectifs  $n_{\text{eff}}^{\text{sim}}(\lambda) = 0,20$  et  $n_{\text{eff}}^{\text{exp}}(\lambda) = 0,17$ .



*Figure 4.6 : Evolution temporelle de la longueur d'onde dans la ferrite des aciers duplex A et B et pour l'alliage  $A_{68}B_{27}C_5$ .*

Pour comparer les cinétiques de précipitation de phase G et de phase  $\beta$ , l'évolution temporelle du rayon moyen des précipités (*Figure 4.7*) a été suivie. La cinétique de précipitation simulée est presque identique à celle observée expérimentalement. En effet, les valeurs  $R_G$  et  $R_\beta$  sont similaires et les exposants effectifs des deux cinétiques sont identiques. Il est remarquable de noter que, comme observé expérimentalement, les exposants effectifs régissant la décomposition spinodale et la précipitation de phase  $\beta$  sont très proches. Cela signifie que le modèle de simulation reproduit la synergie qui existe entre ces deux transformations de phase.

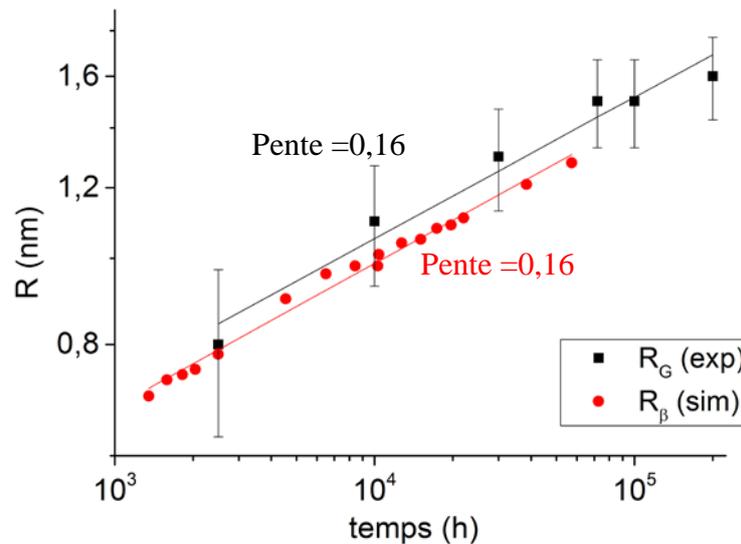


Figure 4.7 : Rayon moyen des précipités de phase G dans la ferrite des aciers duplex A et B et de phase  $\beta$  dans l'alliage  $A_{68}B_{27}C_5$ .

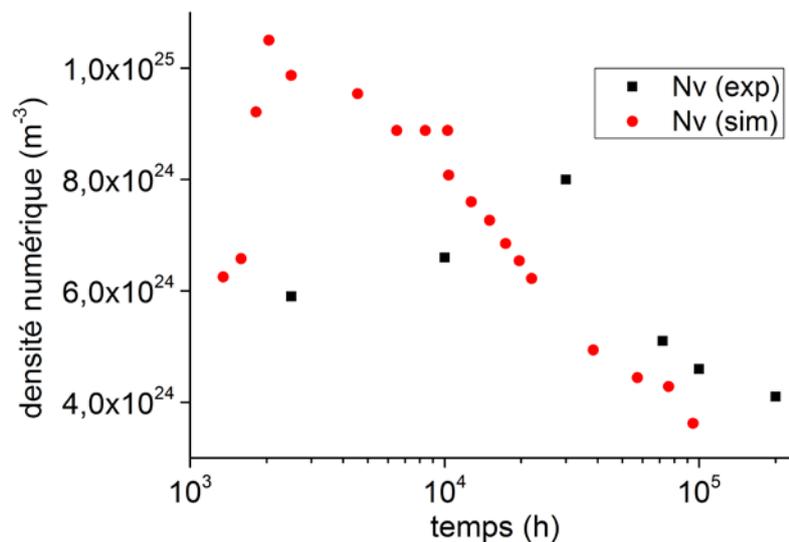


Figure 4.8 : Densité numérique des précipités de phase G dans la ferrite des aciers duplex A et B et de phase  $\beta$  dans l'alliage  $A_{68}B_{27}C_5$ .

L'évolution de la densité de précipités a aussi été suivie, elle est présentée en Figure 4.8. Au début de la cinétique, une différence notable est visible entre simulation et expérience. En effet, la densité numérique simulée est bien supérieure à celle mesurée expérimentalement et son maximum est localisé pour des temps plus courts. Cette différence peut avoir deux origines possibles :

- La simplicité du modèle et le choix des paramètres utilisés pour l'élément C. En effet dans ce modèle, la phase  $\beta$  a une maille BCC et est pure en C alors qu'en réalité la

phase G est une phase FCC complexe, ordonnée, riche en Ni, Si, Mn et Mo. De plus les précipités de phase G ont une relation d'orientation avec la matrice.

- Une sous-estimation de  $N_V$  avec la sonde atomique pour les temps courts, due à la difficulté à identifier les précipités de petite taille. En effet, il est possible qu'une partie des petits précipités ne soit pas séparée des fluctuations de concentrations qui existent dans  $\alpha$  et  $\alpha'$ .

Néanmoins, en fin de cinétique, la densité simulée est plus proche de celle mesurée expérimentalement. De plus, le plus important à noter ici, est que le modèle reproduit qualitativement l'évolution de  $N_V$  avec une augmentation qui correspond à la germination-croissance des précipités et une diminution qui est le signe d'un régime de coalescence où les plus petits précipités disparaissent au profit des plus gros. Comme observé en sonde atomique, l'exposant effectif de la cinétique de précipitation de phase  $\beta$  n'évolue pas pour tendre vers  $1/3$  (comme prédit par la théorie LSW) alors que celle-ci est en régime de coalescence.

L'exposant effectif d'une transformation de phase est fortement lié au mécanisme de diffusion mis en jeu. Comme expliqué par Huse [20] (voir partie 2.1.7 du chapitre 1), l'exposant effectif régissant la croissance des domaines d'une structure interconnectée doit évoluer graduellement avec le temps. Cette évolution est régie par l'importance relative de la diffusion aux interfaces et de la diffusion en volume. Au temps courts, lorsque la diffusion a principalement lieu aux interfaces, l'exposant effectif est faible (entre 0,16 et 0,20 pour la décomposition spinodale). Ensuite, cet exposant tend progressivement vers  $1/3$  car la diffusion en volume devient de plus en plus importante. Ceci a été mis en évidence par les simulations Monte Carlo effectuées par Pareige et al. [8] et expérimentalement par Ujihara et Osamura [21] pour le système Fe-Cr. Si l'on s'en réfère à ces travaux, on doit donc s'attendre à ce que, dans notre système simulé, la diffusion s'opère essentiellement aux interfaces puisque les exposants effectifs pour la décomposition spinodale et la précipitation de phase  $\beta$  sont faibles et n'évolue pas dans l'intervalle de temps simulé.

Grâce aux simulations Monte Carlo, il est possible de suivre le chemin emprunté par la lacune au cours du temps. En effet, en enregistrant la position de la lacune à chaque pas Monte Carlo, pendant un nombre de pas suffisamment grand, on peut visualiser son chemin de diffusion. Comme le montre la *Figure 4.9* représentant la position de la lacune pour 5000 pas MC successifs, la lacune est essentiellement aux interfaces entre les différentes phases pour trois temps de vieillissement choisis au début, au milieu et en fin de cinétique simulée. La diffusion aux interfaces est donc le phénomène prédominant dans l'alliage simulé tout au long de la

cinétique. Ceci explique donc que les exposants effectifs observés sont faibles et cela explique aussi pourquoi aucune évolution des exposants effectifs n'est observée. Si l'on considère que ces simulations sont représentatives de la ferrite des aciers duplex, ceci explique pourquoi l'on n'observe pas d'évolution des exposants effectifs de la longueur d'onde et du rayon moyen des précipités de phase G expérimentalement. Ces simulations Monte Carlo mettent en évidence un fait important : la coalescence des précipités de phase G a lieu par la diffusion le long des interfaces  $\alpha/\alpha'$  et non par une diffusion en volume comme on pourrait s'y attendre. Ces résultats expliquent donc la synergie observée entre la décomposition spinodale et la précipitation de phase G.

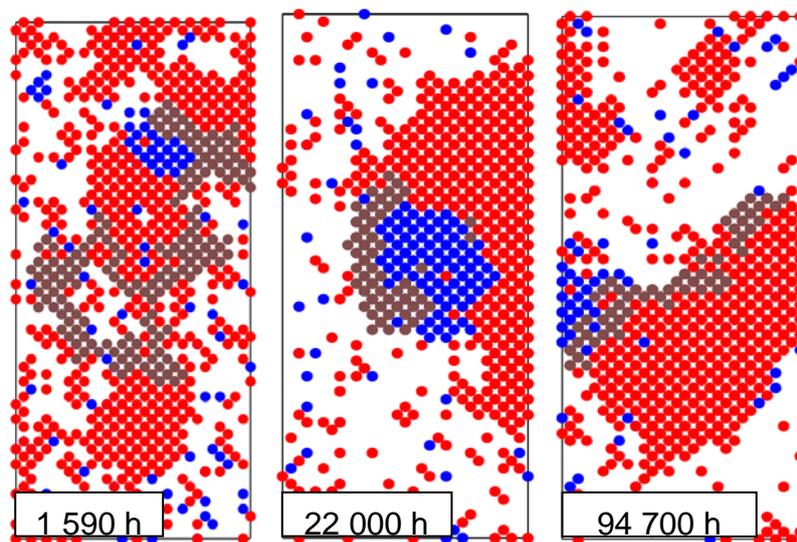


Figure 4.9 : Position de la lacune (points gris) sur 5000 pas successifs pour trois temps de vieillissement. Les atomes B sont en rouge, les atomes C sont en bleu.  $V=0,8 \times 4,5 \times 10 \text{ nm}^3$ .

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'intensité de la précipitation de la phase G est l'une des différences les plus notables entre l'acier C pauvre en Mo et les aciers riches en Mo. Grâce à la simulation Monte Carlo, il est possible de regarder l'influence de la présence des précipités sur le développement de la décomposition spinodale. Dans ce but, nous avons simulé la cinétique de la décomposition spinodale dans un alliage binaire  $A_{73}B_{27}$  dans lequel il n'y a pas de précipité de phase  $\beta$ . L'exposant effectif mesuré dans ce cas est de 0,20 soit le même que celui mesuré pour l'alliage ternaire  $A_{68}B_{27}C_5$ . La présence de particules aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  n'a donc aucune influence sur le développement de la décomposition spinodale.

La différence d'intensité de précipitation n'est donc pas la cause des différences d'exposants effectifs observées entre l'acier C et les autres aciers duplex. Une autre piste envisagée pour

expliquer ces différences est l'effet de la trempe sur le vieillissement de la ferrite des aciers duplex. Ceci est développé dans la partie suivante.

## 2. Etude des effets de trempe

Les alliages simulés dans la première partie de ce chapitre ont une microstructure homogène avant vieillissement. En effet, on considère une trempe de vitesse infinie entre une température au-dessus de la température critique et la température de vieillissement. Or, dans la partie 2.1.8 du chapitre 1, nous avons vu que si la vitesse de trempe est lente, il est possible que des fluctuations de concentration en chrome se forment pendant le refroidissement, créant ainsi une microstructure non homogène avant le vieillissement ce qui a comme conséquence de modifier l'évolution de la décomposition spinodale lors du vieillissement [22,23]. Cet effet de la trempe pourrait expliquer, tout du moins en partie, pourquoi l'acier C présente des exposants effectifs de transformation de phase plus faible que ceux observés pour les aciers riches en Mo (voir Chapitre 3).

L'étude expérimentale des effets de trempe est longue et compliquée à mettre en place puisqu'elle nécessite de pouvoir élaborer le même alliage mais avec des vitesses de trempe différentes, et ensuite de pouvoir les vieillir suffisamment longtemps pour avoir une cinétique. Une telle étude n'étant pas envisageable dans le cadre de cette thèse, nous avons décidé d'étudier les effets de trempe par simulations Monte Carlo.

### 2.1. Simulation Monte Carlo d'une trempe finie à vitesse constante

La trempe a été simulée selon le modèle utilisé par Carmesin et al. [22], c'est-à-dire par paliers. Dans un premier temps, l'alliage est trempé à une vitesse infinie d'une température  $T > T_c$  jusqu'à  $T = 823\text{K}$ , juste en dessous de  $T_c$ , où il est maintenu à cette température pendant un temps  $\delta t$ . Ensuite, il est trempé par paliers de même durée  $\delta t$  séparés de  $\Delta T = 10\text{K}$ , jusqu'à la température de vieillissement qui est de  $623\text{K}$ . Cette trempe est schématisée par la *Figure 4.10*. La vitesse de trempe peut être modifiée simplement en changeant le temps de maintien  $\delta t$ . Pour être le plus proche possible des conditions dans lesquelles les effets de trempe ont été étudiés [23], la vitesse de trempe choisie doit se situer entre  $2^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $10^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . Celle-ci doit aussi être constante tout au long du refroidissement.

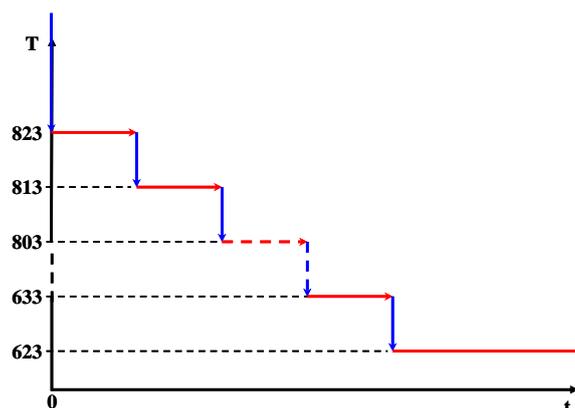


Figure 4.10 : Trempe par paliers simulée par Monte Carlo.

L'obtention d'une vitesse de trempe constante en Monte Carlo n'est pas triviale. En effet, le  $\delta t$  Monte Carlo doit être ajusté à chaque palier pour avoir un  $\delta t$  réel constant en fonction de la température du palier. Comme nous souhaitons une vitesse de trempe faible, la vitesse de trempe simulée doit être à peu près égale à  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à un  $\delta t$  réel environ égal à 5s pour un  $\Delta T$  de  $10^{\circ}\text{C}$ . La procédure utilisée pour estimer le temps Monte Carlo de chaque palier correspondant à un  $\delta t$  réel de 5 s est la suivante :

- A un palier de température  $T$  donné, le  $\delta t$  Monte Carlo correspondant au  $\delta t$  réel souhaité est estimé par la concentration de lacune réelle à cette température. L'énergie de formation de lacunes utilisée est celle calculée pour le ternaire ABC à 623K qui est de 1,53 eV (ce qui est une approximation importante).
- On passe au palier de température suivant quand le temps Monte Carlo a atteint la valeur calculée.

## 2.2. Résultats

### Validation des conditions de trempe :

Dans cette partie, nous étudions l'influence de la trempe illustrée par la *Figure 4.10* sur la décomposition spinodale et la précipitation de phase  $\beta$  dans l'alliage  $\text{A}_{68}\text{B}_{27}\text{C}_5$ . Avant de comparer les cinétiques, on a comparé la microstructure de cet alliage juste après une trempe infiniment rapide et juste après une trempe à vitesse finie. Dans le premier cas, qui correspond aux simulations présentées dans la partie 1.3 de ce chapitre, la *Figure 4.11-a* montre que les atomes de B sont répartis de manière totalement aléatoire. En revanche, la trempe à vitesse finie a un impact sur la répartition des atomes B, la *Figure 4.11-b* montre que celle-ci n'est plus homogène.

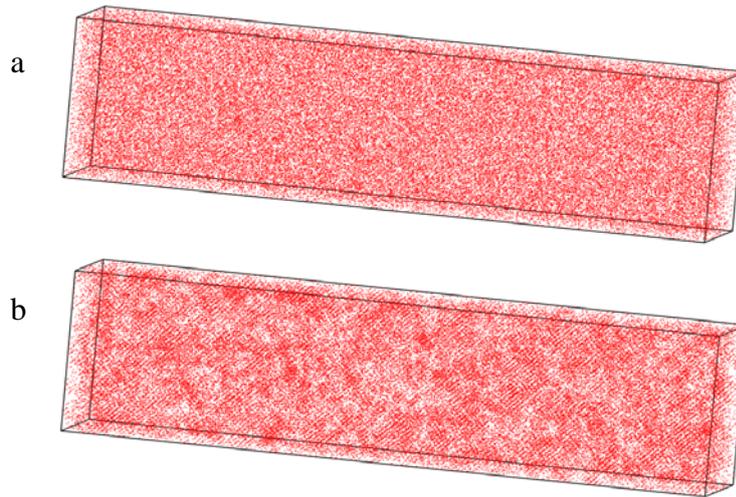


Figure 4.11 : Répartition des atomes B dans l'alliage  $A_{68}B_{27}C_5$  a) sans trempe et b) après une trempe à vitesse finie de  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Dans le chapitre 3, nous avons vu que la ferrite de l'acier C référence, c'est-à-dire juste après le traitement d'hypertrempe, présente aussi une répartition non homogène des atomes de chrome. Il est intéressant de comparer l'état de décomposition de la ferrite de cet acier avec le volume simulé après la trempe présenté en *Figure 4.11-b*, afin de vérifier si la trempe simulée reproduit l'état de décomposition observable après une hypertrempe réelle. La méthode statistique utilisée ici pour effectuer cette comparaison est détaillée dans la partie 1.2.6 du chapitre 2. Thuvander et al. [24] ont mis en évidence que le rendement de détection de la sonde a un impact important sur l'écart observé entre l'écart type de la distribution expérimentale  $s^2$  et celui de la distribution théorique  $\sigma^2$ . Les fluctuations de concentration d'un élément sont plus prononcées si la densité d'atomes considérés pour le calcul est importante. Autrement dit, si le rendement de détection est très faible, ces fluctuations sont atténuées et peuvent devenir difficilement détectables. Dans notre cas, la sonde utilisée a un rendement de détection de 43%. Nous avons donc appliqué un rendement de 43% au volume simulé, afin de pouvoir comparer la simulation et l'expérience.

La *Figure 4.12* montre l'évolution des grandeurs  $s$  et  $\sigma$  en fonction du nombre d'atomes par bloc pour la ferrite de l'acier C référence et pour le volume simulé juste après la trempe. Les courbes de  $s$  pour la simulation et l'expérience sont très proches ce qui signifie que les deux volumes présentent des états de décomposition similaires. La trempe simulée produit donc une microstructure proche de celle observée après l'hypertrempe d'un acier duplex.

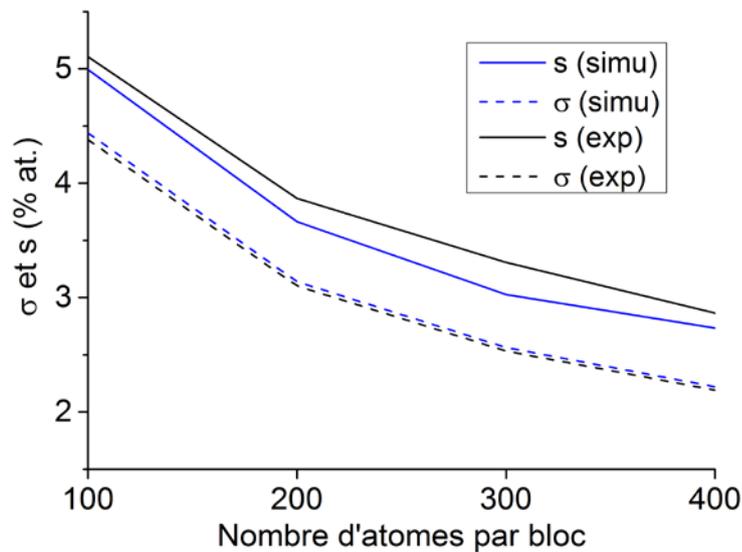


Figure 4.12 :  $s$  et  $\sigma$  tracés en fonction du nombre d'atomes par bloc pour la ferrite de l'acier C référence et un volume simulé de l'alliage  $A_{68}B_{27}C_5$  trempé.

#### Influence de la trempe sur la cinétique de décomposition :

L'effet de la trempe sur la décomposition spinodale a été caractérisé en suivant l'évolution de la longueur d'onde de décomposition. Une comparaison entre cette évolution pour l'alliage trempé à une vitesse infinie et celui trempé à une vitesse finie est présentée *Figure 4.13*. La trempe modifie l'évolution de la longueur d'onde puisque l'exposant effectif est un peu plus faible, passant de 0,20 à 0,16. Il est intéressant de noter que l'exposant effectif est plus proche de celui observé expérimentalement pour la décomposition spinodale dans la ferrite des aciers A et B. Cela confirme que la microstructure de départ influe sur l'exposant effectif de la décomposition spinodale. Cependant, cet exposant est encore plus élevé que celui obtenu expérimentalement pour l'acier C qui est de 0,07. On constate que l'effet de la trempe tel que simulé ici ne permet pas d'expliquer le comportement particulier de cet acier. Néanmoins, la tendance est bonne : il y a diminution de l'exposant effectif lorsque les effets de trempe sont considérés.

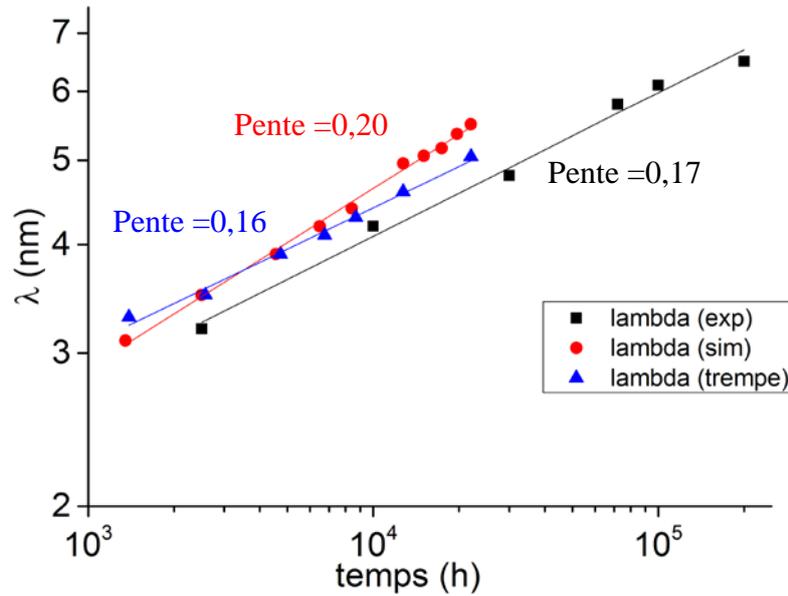


Figure 4.13 : Evolution temporelle de la longueur d'onde dans la ferrite des aciers duplex A et B et pour l'alliage  $A_{68}B_{27}C_5$  sans et avec trempe.

Comme pour les simulations de vieillissement après une trempe à vitesse infinie, la précipitation de la phase  $\beta$  a été caractérisée par l'évolution temporelle du rayon moyen des précipités et par l'évolution de la densité numérique des précipités. La Figure 4.14 montre l'évolution du rayon moyen des précipités pour les simulations après les deux types de trempe et pour l'expérience en fonction du temps sur un graph log-log. La vitesse de la trempe ne semble pas affecter l'évolution temporelle du rayon moyen des précipités. En effet, les deux droites sont quasiment confondues. Dans les cas de la trempe à vitesse finie, l'exposant effectif pour le rayon des précipités est quasiment égal à celui de la longueur d'onde. La prise en compte de l'effet de la trempe dans la simulation permet donc d'améliorer la modélisation de la cinétique de décomposition dans les aciers riches en Mo et la synergie qui existe entre les deux phénomènes. Cependant les exposants effectifs obtenus correspondent à l'évolution des transformations de phase de la ferrite des aciers duplex riches en Mo mais pas de celle de l'acier C pauvre en Mo. En l'état, ces simulations ne permettent pas d'expliquer les exposants faibles de l'acier C.

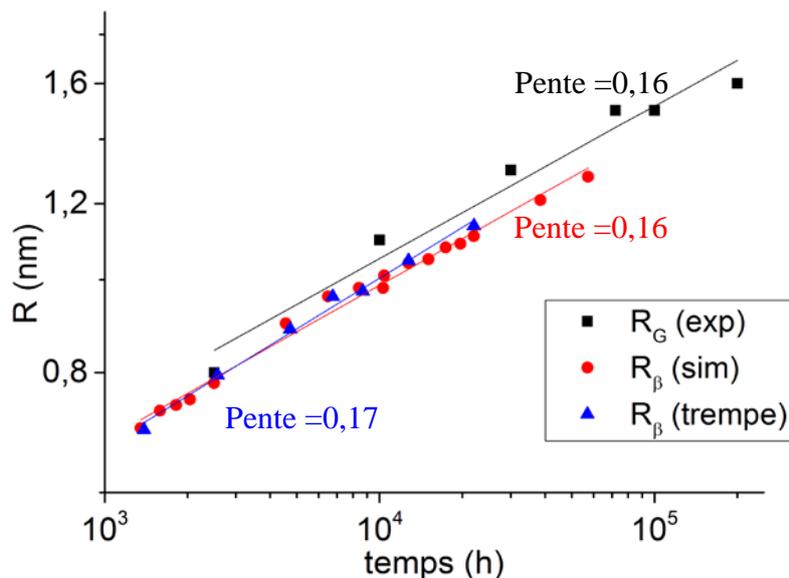


Figure 4.14 : Rayon moyen des précipités de phase G dans la ferrite des aciers duplex A et B et de phase  $\beta$  dans l'alliage  $A_{68}B_{27}C_5$  sans et avec trempe.

L'évolution de la densité numérique d'amas est donnée en Figure 4.15. Le fait de prendre en compte la trempe semble décaler le maximum de la densité numérique vers des temps plus longs et la valeur maximale de cette densité est plus faible passant de  $1,1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  pour 2 000h de vieillissement à  $8,9 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  pour 4 700h de vieillissement. Ces valeurs sont encore éloignées des résultats expérimentaux mais s'en rapprochent.

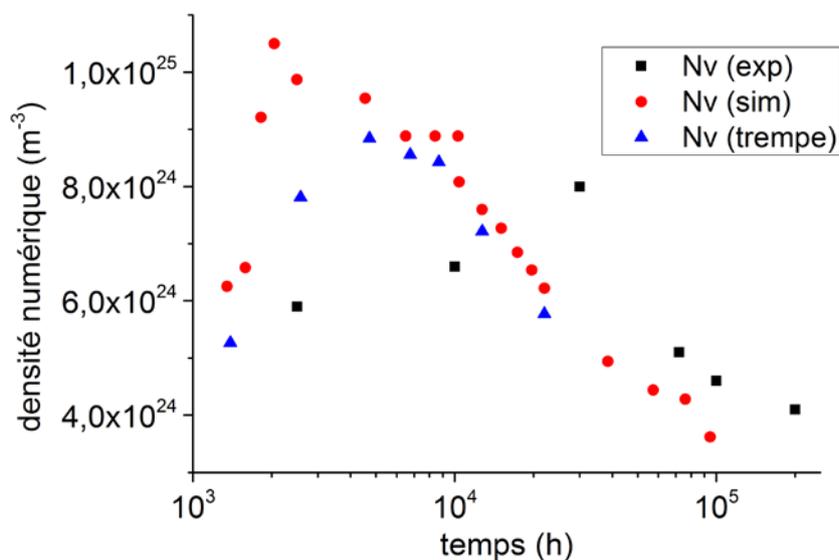


Figure 4.15 : Densité numérique des précipités de phase G dans la ferrite des aciers duplex A et B et de phase  $\beta$  dans l'alliage  $A_{68}B_{27}C_5$  sans et avec trempe.

### 3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible de simuler, dans un système ternaire ABC, les transformations de phase observées dans la ferrite des aciers duplex riches en Mo par Monte Carlo cinétique. Dans un premier temps, la thermodynamique du système a été établie par le paramétrage d'un modèle d'interactions de paires allant jusqu'aux 2<sup>ème</sup> voisins. Ceci nous a permis de simuler la section isotherme à 350°C de ce système et ainsi de déterminer la composition de l'alliage qui permet d'avoir les fractions volumiques d'équilibre de phase  $\alpha'$  et  $\beta$  (phase modèle de la phase G) observées expérimentalement. Cette composition est  $A_{68}B_{27}C_5$ .

Dans un second temps, nous avons effectué le paramétrage du modèle de liaisons coupées qui nous permet de simuler la cinétique de la décomposition spinodale et de la précipitation de phase  $\beta$ . Les résultats obtenus avec ce modèle sont les suivants :

- Le modèle permet de reproduire la formation de précipités de phase G aux interfaces entre les zones  $\alpha$  et les zones  $\alpha'$ .
- Les valeurs de longueurs d'onde simulées sont proches de celles obtenues expérimentalement. L'exposant effectif de 0,20 obtenu par simulation est proche de la valeur expérimentale qui est de 0,17.
- L'évolution du rayon moyen des précipités de phase G est correctement reproduite, avec un exposant effectif simulé de 0,16 égal à celui obtenu par sonde atomique 3D. Ce modèle permet donc de reproduire la synergie qui existe entre la décomposition spinodale et la précipitation de phase G. Le suivi de la lacune pendant 5000 pas MC consécutifs et pour trois temps de vieillissement a permis de mettre en évidence que la diffusion se fait majoritairement aux interfaces entre les différentes phases. Ceci explique que les exposants effectifs observés sont faibles et n'évoluent pas au cours de la cinétique. De plus cela implique que la coalescence de la phase G a lieu par diffusion aux interfaces et non par diffusion en volume. Enfin, cela donne une explication à la synergie observée entre la décomposition spinodale et la précipitation de la phase G.
- La densité numérique d'amas simulée est supérieure à celle expérimentale pour les temps de vieillissement courts. Cette différence a été attribuée à la simplicité du modèle et/ou une limite de détection des petits précipités de la sonde atomique. Au

temps plus long la densité simulée se rapproche de celle expérimentale. Néanmoins les régimes de germination, croissance et coalescence sont qualitativement reproduits.

- L'exposant effectif de la décomposition spinodale mesuré pour l'alliage binaire  $A_{73}B_{27}$  (sans phase  $\beta$ ) est le même que celui mesuré pour le ternaire, c'est-à-dire 0,20. Ceci a permis de mettre en évidence que la présence de précipités aux interfaces n'a pas d'influence sur le développement de la décomposition spinodale. D'après ces simulations, les différences d'exposants effectifs entre l'acier C appauvrie en Mo et les aciers duplex riches en Mo ne peuvent donc pas être reliées à la différence d'intensité de précipitation de phase G observée entre ces différents types d'aciers duplex.

Afin d'améliorer le modèle de simulation et de tenter d'expliquer les exposants effectifs faibles obtenus pour l'acier C, nous avons modélisé la trempe à vitesse finie que subissent les aciers duplex avant le vieillissement. Les résultats obtenus lorsque la trempe est prise en compte sont les suivants :

- La microstructure générée par la trempe simulée est similaire à celle observée dans l'acier C référence avant vieillissement.
- Les valeurs de longueur d'onde simulées et l'exposant effectif de la décomposition spinodale de 0,16 sont encore plus proches des valeurs expérimentales obtenues dans les alliages A et B. Cela confirme l'effet de la trempe sur l'exposant effectif et donc que la simulation de la trempe constitue une amélioration du modèle pour la simulation de la décomposition spinodale. L'évolution du rayon moyen des précipités n'est pas affectée par la vitesse de trempe, l'exposant effectif est de 0,17. Ces exposants sont bien supérieurs à ceux mesurés pour l'acier C. A lui seul, l'effet de la trempe tel que nous l'avons simulé ne peut donc pas expliquer le comportement particulier de cet acier.
- La densité numérique de précipités est un peu plus faible aux temps courts que celle obtenue après une trempe à vitesse infinie mais la simulation ne reproduit toujours pas quantitativement l'évolution observée expérimentalement.

## Bibliographie

- [1] G. Bonny, R.C. Pasianot, D. Terentyev, L. Malerba, *Philos. Mag.* 91 (2011) 1724.
- [2] A. Caro, D.A. Crowson, M. Caro, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 075702.
- [3] P. Olsson, J. Wallenius, C. Domain, K. Nordlund, L. Malerba, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 214119.
- [4] M. Levesque, E. Martínez, C.-C. Fu, M. Nastar, F. Soisson, *Phys. Rev. B* 84 (2011).
- [5] E. Martínez, O. Senninger, C.-C. Fu, F. Soisson, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 224109.
- [6] O. Senninger, E. Martínez, F. Soisson, M. Nastar, Y. Bréchet, *Acta Mater.* 73 (2014) 97.
- [7] M.Y. Lavrentiev, R. Drautz, D. Nguyen-Manh, T.P.C. Klaver, S.L. Dudarev, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 014208.
- [8] C. Pareige, M. Roussel, S. Novy, V. Kuksenko, P. Olsson, C. Domain, P. Pareige, *Acta Mater.* 59 (2011) 2404.
- [9] S. Novy, C. Pareige, *Rapport D'avancement À 6 Mois*, Université de Rouen, 2006.
- [10] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986.
- [11] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 96.
- [12] S.M. Dubiel, G. Inden, *Z. Met.* 78 (1987) 544.
- [13] H. Kuwano, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 26 (1985) 473.
- [14] L.-Q. Chen, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 3503.
- [15] E. Vincent, *Simulations Numériques À L'échelle Atomique de L'évolution Microstructurale Sous Irradiation D'alliages Ferritiques*, Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2006.
- [16] C. Kittel, N. Bardou, E. Kolb, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 1998.
- [17] P. Olsson, C. Domain, J. Wallenius, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 014110.
- [18] F. Soisson, A. Barbu, G. Martin, *Acta Mater.* 44 (1996) 3789.
- [19] H. Mehrer, *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Springer-Verlag, Berlin; New York, 1990.
- [20] D.A. Huse, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7845.
- [21] T. Ujihara, K. Osamura, *Acta Mater.* 48 (2000) 1629.
- [22] H.-O. Carmesin, D.W. Heermann, K. Binder, *Z. Für Phys. B Condens. Matter* 65 (1986) 89.

- [23] M. Hedin, Sensibilité aux conditions initiales de l'évolution microstructurale de la ferrite d'aciers austeno-ferritiques vieillis dans le domaine 300-400°C, Université de Rouen, 1998.
- [24] M. Thuvander, H.-O. Andrén, K. Stiller, Q.-H. Hu, Ultramicroscopy 73 (1998) 279.



## Conclusion

Cette thèse portant sur l'étude des transformations de phase dans la ferrite des aciers duplex austéno-ferritiques avait trois objectifs. Premièrement, nous voulions identifier et comprendre pourquoi les aciers duplex pauvres en Mo sont moins sensibles au vieillissement que les aciers riches en Mo. Pour effectuer ce travail, nous avons étudié la cinétique de vieillissement d'un acier pauvre en Mo par SAT3D et par DNPA et l'avons comparé aux cinétiques déjà étudiées sur des aciers riches en Mo. De plus l'évolution des propriétés mécaniques de la ferrite a été investiguée par des mesures de microdureté.

Le deuxième objectif de cette thèse était de définir le rôle du Ni, du Mo et du Si sur la cinétique de la décomposition spinodale et sur celle de la précipitation de la phase G. Les aciers duplex disponibles ne permettant pas de répondre à cette problématique, nous avons fait élaborer des alliages modèles avec des compositions spécifiques.

Enfin, le dernier objectif était de réussir à modéliser les transformations de phase qui ont lieu dans la ferrite des aciers duplex par simulation Monte Carlo cinétique. La simulation de la décomposition spinodale dans le système Fe-Cr a déjà été effectuée, le but de ce travail était de réussir à simuler la précipitation d'une troisième phase dans un système qui démixe par décomposition spinodale et de reproduire la synergie entre la décomposition spinodale et la phase G afin d'en comprendre l'origine.

Les deux premiers objectifs ont été traités dans le chapitre 3. Le travail sur les aciers duplex a permis de mettre en évidence des différences cinétiques importantes entre l'acier duplex C pauvre en Mo étudié et les aciers riches en Mo. En effet, la décomposition spinodale évolue avec un exposant temporel effectif plus faible dans la ferrite de l'acier C et les zones  $\alpha'$  s'enrichissent moins vite. L'analyse des spectres DNPA des aciers C (pauvre en Mo) et A (riche en Mo) par la théorie linéaire CH et la théorie CHC a permis de montrer que le faible exposant d'évolution de la longueur d'onde pour l'acier C ne peut être expliqué par la théorie linéaire de décomposition spinodale. Au contraire, elle a montré la présence d'effets non linéaires importants pour les deux aciers. Le traitement de ces spectres par la théorie LBM pourrait apporter des informations complémentaires. De plus, l'étude cinétique d'autres aciers sans Mo est nécessaire pour pouvoir généraliser les tendances observées pour l'acier C.

L'étude en sonde atomique des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo a montré que le Mo n'a pas d'influence significative sur la cinétique de la décomposition spinodale au moins jusqu'à

2 500h de vieillissement à 350°C. L'étude de ces alliages modèles vieillis 10 000h et 30 000h est nécessaire pour voir l'effet du Mo au temps plus long. De plus les alliages 10Ni-Si et 10Ni-Si-Mo doivent encore être analysés pour étudier l'effet du Ni.

La comparaison des résultats obtenus sur l'acier C avec ceux obtenus sur les aciers riches en Mo a aussi montré que la précipitation de phase G est moins intense dans la ferrite de l'acier C. Ceci se manifeste par une densité numérique d'amas et une fraction volumique de phase G plus faibles. Néanmoins cette étude a montré que la synergie entre la décomposition spinodale et la précipitation de phase G, déjà observée dans les aciers riches en Mo, est aussi observée pour l'acier C. Cette étude ainsi que celle menée sur la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si vieillis 1 000h et 2 500h à 350°C ont permis de confirmer le mécanisme de formation de la phase G en deux étapes proposés par Mateo et al. [1] :

- rejet des éléments G-gènes des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  qui se développent par décomposition spinodale, ce qui enrichit les interdomaines  $\alpha/\alpha'$  par ces éléments.
- puis formation de précipités de phase G lorsqu'une concentration critique est atteinte.

Par ailleurs, les recuits d'1h à 550°C d'aciers duplex vieillis 2 500h et 200 000h à 350°C ont montré que les particules de phase G ne sont plus stables à partir de 550°C, contrairement à ce qui était dit dans la littérature [2–4].

Les mesures de microdureté effectuées dans les ferrites de l'acier C à différents temps de vieillissement ont montré que cet acier est moins dur avant le vieillissement que les aciers riches en Mo. Cette différence est due à la présence du Mo en solution solide dans la ferrite de ces derniers. Ensuite l'évolution de la microdureté de l'acier C pendant le vieillissement confirme que les produits sans Mo durcissent beaucoup moins. Les mesures de microdureté dans la ferrite des alliages modèles 7Ni-Si, 7Ni-Si-Mo et 10Ni-Si-Mo vieillis jusqu'à 10 000h à 350°C tendent à montrer que le Ni a un rôle plus important sur la cinétique de durcissement des aciers duplex que le Mo. Cependant, il faut rappeler que les incertitudes sur les mesures de microdureté sont élevées. L'étude de ces alliages modèles vieillis plus longtemps doit permettre de confirmer la tendance observée.

Néanmoins, malgré le fait que le rôle du Mo et du Ni n'ait pas pu être totalement établi, on sait que le développement plus lent des transformations de phase dans la ferrite de l'acier C est responsable du durcissement moins important de cet acier. En effet, des calculs de durcissement par décomposition spinodale ont permis d'ajuster assez précisément l'évolution de la dureté pour l'acier C qui contient peu de phase G. La décomposition spinodale est bien la principale responsable du durcissement. En revanche, ces modèles ne permettent pas

d'ajuster l'évolution de la microdureté pour l'acier A. Comme la précipitation de phase G est plus développée dans cet acier, ces résultats tendent à mettre en évidence un rôle non négligeable des particules de phase G sur le durcissement de la ferrite. Compte tenu de l'approche utilisée on ne peut cependant pas évaluer quantitativement la contribution de la phase G au durcissement. L'utilisation de méthodes plus élaborées comme la dynamique des dislocations pourrait permettre de tester l'effet des caractéristiques de la décomposition spinodale et de la phase G (longueur d'onde, amplitude, tailles des particules et densité).

Le troisième objectif de cette thèse a été traité dans le chapitre 4. Dans le modèle que nous proposons, la ferrite des aciers riches en Mo est modélisée par un alliage ternaire  $A_{68}B_{27}C_5$ . Malgré le fait que ce modèle soit simple, les simulations en Monte Carlo cinétique que nous avons développées reproduisent quantitativement la cinétique des transformations de phase observées dans la ferrite des aciers duplex. En suivant la lacune pendant le vieillissement, il a été mis en évidence que la diffusion a lieu majoritairement aux interfaces entre les différentes phases, tout au long de la cinétique. Cela implique que la coalescence de la phase G a lieu par diffusion aux interfaces et non en volume, ce qui explique que l'exposant effectif n'augmente pas pour tendre vers  $1/3$  mais reste égal à  $0,16$ , même après  $100\,000$ h de vieillissement. Enfin, ces résultats donnent une explication à la synergie observée entre la décomposition spinodale et la précipitation de phase G.

La modélisation des transformations de phases a été améliorée en prenant en compte la trempe à laquelle les aciers duplex sont soumis après le traitement de qualité. La microstructure générée par cette trempe est semblable à celles observées pour les aciers C et A avant vieillissement. Cette trempe a pour effet de baisser l'exposant effectif de la décomposition spinodale de  $0,20$  à  $0,16$ . Cet exposant étant plus proche de celui mesuré dans les aciers riches en Mo, on peut affirmer que la trempe affecte la cinétique de décomposition spinodale. Cependant cet exposant reste très supérieur à celui obtenu pour l'acier C. A lui seul, l'effet de la trempe tel qu'il est simulé avec notre modèle ne peut donc pas expliquer le comportement particulier de cet acier, contrairement aux effets de trempe simulés par une méthode en champs moyens tel que l'ont proposé Carmesin et al. qui réduisent beaucoup plus l'exposant effectif [5].

Les principales perspectives de ce travail sont les suivantes :

- Etudier la cinétique de vieillissement d'autres aciers pauvres en Mo afin de valider les tendances observées.

- Analyser les modèles 7Ni-Si et 7Ni-Si-Mo vieillis 10 000h et 30 000h à 350°C pour valider le rôle du Mo et analyser les alliages 10Ni-Si et 10Ni-Si-Mo pour étudier le rôle du Ni.
- Utiliser la méthode de dynamique des dislocations pour avoir une meilleure estimation du durcissement en quantifiant l'effet des caractéristiques de la décomposition spinodale et de la phase G (longueur d'onde, amplitude de concentration, taille des particules et densité).

## Bibliographie

- [1] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4533.
- [2] H.M. Chung, T.R. Leax, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 249.
- [3] F. Danoix, P. Bas, J.P. Massoud, M. Guttman, P. Auger, *Appl. Surf. Sci.* 67 (1993) 348.
- [4] S.L. Li, H.L. Zhang, Y.L. Wang, S.X. Li, K. Zheng, F. Xue, X.T. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* 564 (2013) 85.
- [5] H.-O. Carmesin, D.W. Heermann, K. Binder, *Z. Für Phys. B Condens. Matter* 65 (1986) 89.

## Annexe 1 : Préparation des échantillons

### A1.1. Polissage électrochimique

Des plaquettes mesurant  $10 \times 10 \times 0,3 \text{ mm}^3$  sont découpées sur des demi-éprouvettes de résilience. Ces plaquettes sont découpées en bâtonnets de 10 mm de longueur et de section  $0,3 \times 0,3 \text{ mm}^2$ . Ces bâtonnets sont ensuite taillés en forme de pointe par méthode électrochimique. Dans cette thèse la méthode dite de la « double couche » [1,2] a été utilisée. Le principe de cette méthode est illustré par la figure A1.1.

Dans un premier temps, le bâtonnet est plongé dans un mélange constitué d'une couche d'acides (75% d'acide acétique et 25% d'acide perchlorique) reposant sur du Galden qui est un liquide inerte. L'application d'une différence de potentiel entre l'échantillon (anode) et une cathode d'or permet d'éroder la zone centrale du bâtonnet jusqu'à former un col. Durant cette étape un mouvement vertical de va-et-vient est imprimé à l'échantillon afin d'éviter une attaque préférentielle au niveau de l'interface liquide-air. Une fois qu'un col suffisamment long et fin est obtenu on peut passer à la seconde étape.

L'échantillon est plongé dans une solution composée de 98% d'éther monobutylique d'éthylène glycol et de 2% d'acide perchlorique. Un potentiel de 7 V est maintenu entre la cathode et l'échantillon (anode), jusqu'à la rupture du col. L'intérêt de cette méthode pour les aciers duplex, avec les conditions évoquées au dessus, est quelle augmente la probabilité que le col se casse au niveau d'un grain de ferrite [3].

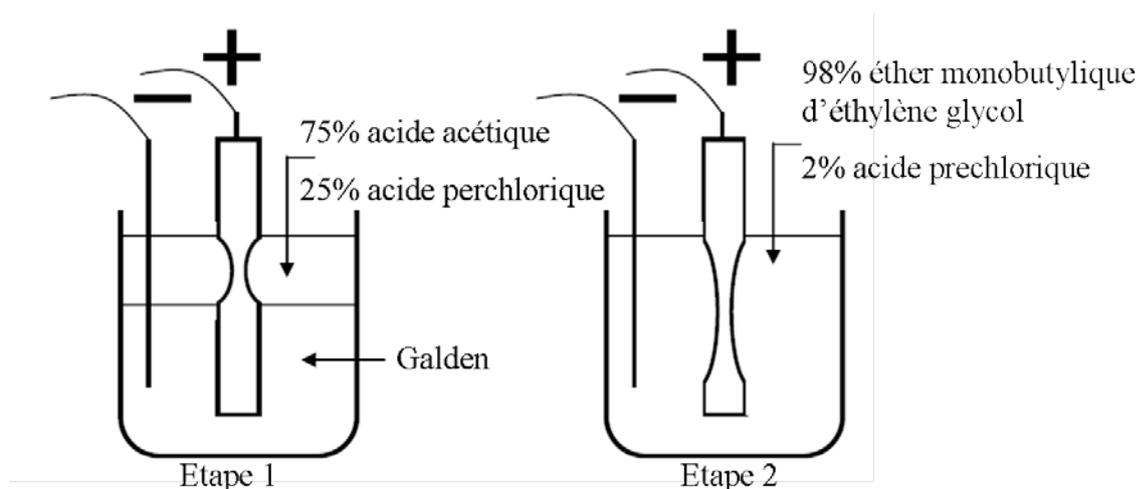


Figure A1.1 : Préparation des échantillons par polissage électrochimique.

## A1.2. Préparation des pointes par faisceau d'ions focalisés.

La méthode de préparation par polissage électrochimique donne de bons résultats mais a quand même un taux d'échec élevé lorsque le pourcentage de ferrite est faible, typiquement <20%. Malheureusement certains aciers duplex ou alliages modèles analysés dans ce travail de thèse sont bien en dessous de ce seuil. Pour ces matériaux il est plus intéressant d'avoir une méthode de préparation permettant de choisir la zone d'intérêt, dans notre cas la ferrite. La technique de « lift out » combinée à l'usinage annulaire permet de tailler une pointe dans une zone donnée avec une très grande précision. Cependant comme ces techniques nécessitent l'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB), on a besoin de préparer préalablement l'échantillon pour établir un contraste entre la ferrite et l'austénite.

La méthode pour révéler la ferrite et ainsi avoir un contraste entre les deux phases est assez simple. Une plaquette de l'échantillon ( $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ) préalablement poli mécaniquement est plongée dans une solution d'hydroxyde de sodium 40%. Une différence de potentiel de 30 V est établie entre la plaquette (anode) et une cathode d'or pendant 15 secondes. L'efficacité de l'attaque est ensuite vérifiée avec un microscope optique. La figure A1.2 montre la surface d'un acier duplex après attaque à la soude, les plages de ferrite correspondent aux zones plus sombres.

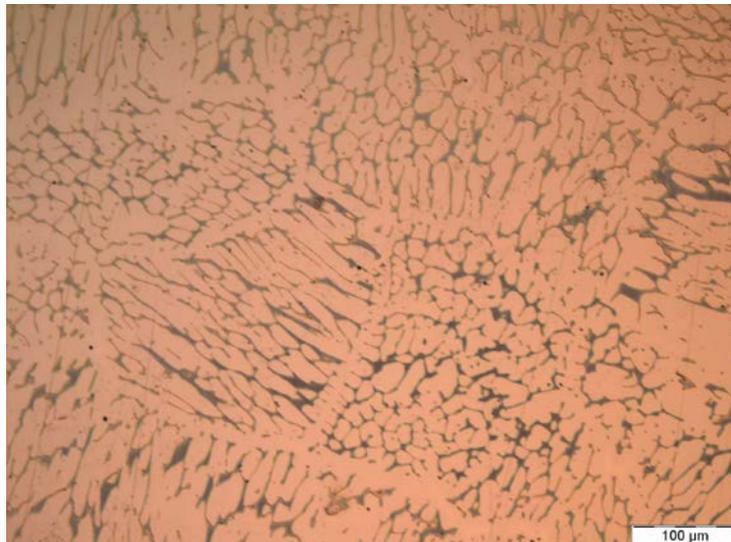
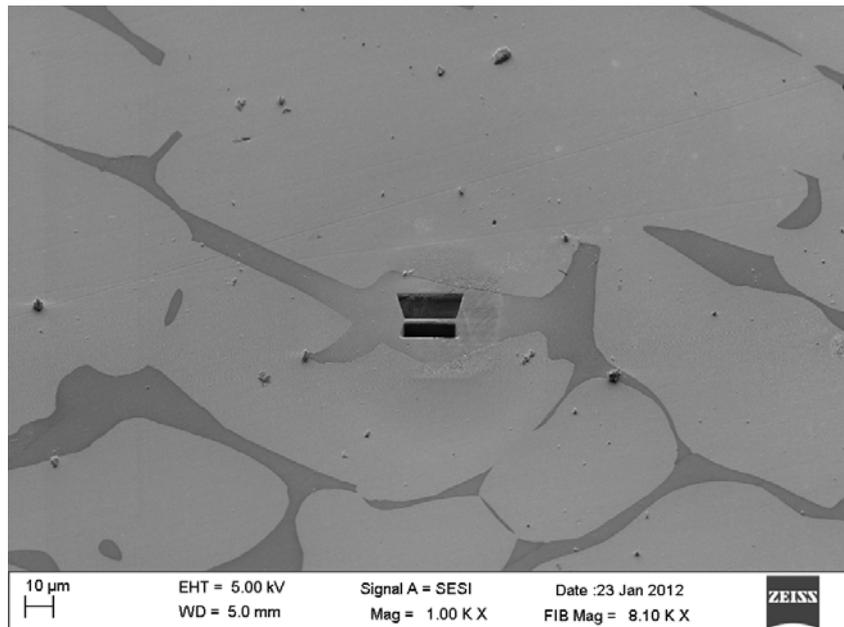


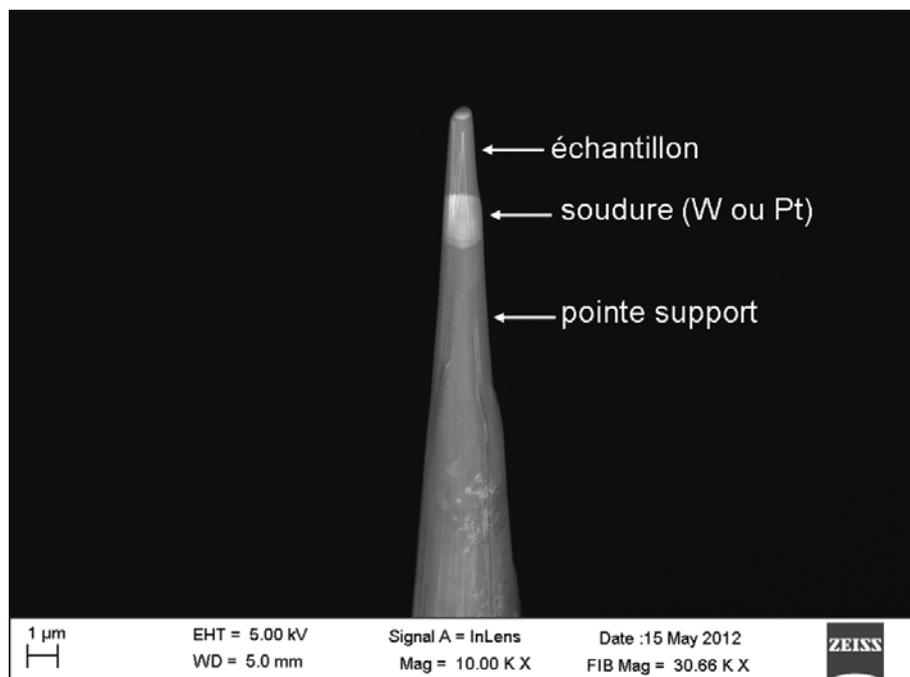
Figure A1.2 : Micrographie d'un acier duplex.

La plaquette ainsi préparée est introduite dans un MEB équipé d'un faisceau d'ions focalisés (FIB). Ce faisceau est constitué d'ions de galium. La première étape celle de « lift out » consiste à tailler un mur (figure A1.3) dans la zone qui nous intéresse, et à venir le prélever à l'aide d'un micromanipulateur.



*Figure A1.3 : Image prise par MEB d'un mur taillé dans la ferrite. Les zones sombres représentent la ferrite.*

Ce mur est ensuite découpé en morceaux qui sont soudés sur des pointes supports taillées par polissage électrolytique. Ces pointes peuvent être en acier inoxydable ou en tungstène. Finalement les morceaux de mur sont taillés sous forme de pointe par usinage annulaire (figure A1.4). De plus amples informations sur cette technique peuvent être trouvées aux références [4–7].



*Figure A1.4 : Image obtenue par MEB d'une pointe pendant l'usinage annulaire.*

## **Bibliographie**

- [1] S. Chambreland, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 1987.
- [2] M.K. Miller, J. Phys. Colloq. 50 (1989) C8.
- [3] F. Danoix, Phénomènes de Décomposition de La Ferrite Des Aciers Austénos-Ferritiques, Faculté des sciences de l'université de Rouen, 1991.
- [4] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie, Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques, and Practice, Springer, New York, 2005.
- [5] M.K. Miller, K.F. Russell, Ultramicroscopy 107 (2007) 761.
- [6] M.K. Miller, K.F. Russell, K. Thompson, R. Alvis, D.J. Larson, Microsc. Microanal. 13 (2007) 428.
- [7] K. Thompson, D. Lawrence, D.J. Larson, J.D. Olson, T.F. Kelly, B. Gorman, Ultramicroscopy 107 (2007) 131.

## **Annexe 2 : Préparation des échantillons pour la microdureté**

Les échantillons avant préparation se présentent sous la forme de carrés de 10x10x0.3 mm<sup>3</sup>. La préparation des échantillons pour les mesures de microdureté a pour but de révéler la ferrite afin de pouvoir effectuer des pointés dans cette phase. Dans un premier temps il est nécessaire de les polir jusqu'à obtenir un poly-miroir. La séquence de polissage utilisée est la suivante :

- Papier SiC 500 300 tr/min
- Papier SiC 1000 300 tr/min
- Papier SiC 2400 300 tr/min
- Papier SiC 4000 300 tr/min
- Diamant 3µm sur disque MD-DUR 150 tr/min
- Diamant 1µm sur disque MD-DUR 150 tr/min

Les échantillons sont ensuite attaqués dans un bain de NaOH 40% sous une différence de potentiel de 30 V pendant 15 secondes. Ce traitement a pour conséquence de révéler la ferrite par attaque préférentielle.

### Annexe 3 : Influence de l'énergie de formation de la lacune dans C

L'énergie de formation de la lacune dans C est un paramètre qui ne peut pas être déduit de paramètres physiques sur le Ni et le Si comme ça peut être le cas pour l'énergie de migration de C dans A (fer). Néanmoins cette énergie doit être correctement évaluée puisqu'elle conditionne la vitesse des transformations de phase qui vont être simulées. En effet, une valeur trop faible peut aboutir à un phénomène de piégeage (comme pour le système Fe-Cu) qui peut considérablement ralentir les simulations. Il a donc fallu tester différentes valeurs pour trouver celle qui permet de reproduire au mieux les cinétiques des transformations de phase observées expérimentalement. Les résultats obtenus pour les trois valeurs testées pour un alliage AB<sub>27</sub>C<sub>8</sub> à 350°C sont compilés dans le tableau A3.1.

Tableau A3.1 : Influence de  $E_{f(V)}$  sur les cinétiques des transformations de phase.

Pas Monte Carlo	Temps Monte Carlo	$E_{f(V)}$ (eV)	$\lambda$ (nm)	$R_g$ (nm)	$N_V$ (m <sup>-3</sup> )	$F_V$ (%)
$1 \times 10^8$	20,83	1,22	1,9	0,77	$1,77 \times 10^{25}$	2,88
$1 \times 10^9$	687,82		2,3	1,04	$1,58 \times 10^{25}$	7,25
$1 \times 10^8$	0,029	2,02	2,2	0,72	$1,17 \times 10^{25}$	1,44
$1 \times 10^9$	0,22		2,4	1,02	$1,84 \times 10^{25}$	7,73
$1 \times 10^8$	0,0231	2,82	2,5	0	0	0
$1 \times 10^9$	0,21		3	0,87	$1,97 \times 10^{25}$	4,93

Les valeurs 2,02 eV et 1,22 eV donnent des résultats en désaccord avec l'expérience. En effet, pour des valeurs de  $\lambda$  assez faible (<3 nm), la précipitation de phase G est très avancée avec des fractions de phase proche de celle d'équilibre (~8%). Ceci signifie que la lacune s'échange préférentiellement avec des atomes C. Ces valeurs d'énergie de formation sont donc trop élevées. En revanche, pour  $E_{f(V)}=2,82$  eV, on a des valeurs  $\lambda$  et  $R_G$  qui sont proches de celles observées pour l'acier A vieilli 2 500h à 350°C ( $\lambda=3,2$  nm et  $R_G=0,8$  nm). La précipitation est cependant un peu trop intense avec une fraction volumique un peu trop élevée. Il a donc été décidé de garder  $E_{f(V)}=2,82$  eV mais de baisser la concentration en C de 8 à 5%.

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques constituant les coudes moulés du circuit primaire des centrales nucléaires de deuxième génération, vieillissent aux températures de service (285°C-323°C). Ceci se traduit par une augmentation de leur dureté et une baisse de leur résilience. L'évolution de ces propriétés est attribuée aux transformations de phases qui opèrent dans la ferrite. S'il est admis que la composition de l'acier influe sur l'évolution de ces propriétés (les aciers moins riches en Ni et Mo sont moins sensibles au vieillissement), l'origine de ces différences n'est pas clairement identifiée.

Dans cette étude, la cinétique des transformations de phase de la ferrite d'un acier austéno-ferritique pauvre en Mo et Ni ainsi que de celle d'alliages modèles duplex de composition ciblée a été étudiée par sonde atomique. Ces études ont permis de montrer que : i) l'intensité de la précipitation de la phase G est plus faible et la cinétique de la décomposition spinodale plus lente pour l'acier pauvre en Ni et Mo que pour des aciers riches en Mo et Ni analysés dans le cadre de travaux antérieurs, ii) la synergie entre décomposition spinodale et phase G est également observée dans cet acier, iii) le Mo n'a pas d'influence sur les premiers stades de précipitation de la phase G, iv) le mécanisme de précipitation de la phase G a lieu en au moins deux étapes, v) lorsque la densité de phase G est faible, le durcissement est contrôlé par l'amplitude et la longueur d'onde de la décomposition spinodale et vi) le rôle de la phase G sur le durcissement n'est peut-être pas si négligeable qu'on pouvait le supposer lorsque la densité est importante.

Un modèle en simulation Monte Carlo cinétique a également été développé pour expliquer la synergie qui observée expérimentalement entre la décomposition spinodale et la précipitation de phase G. Ce modèle a permis de montrer que la coalescence des particules de phase G procède via la diffusion le long des interfaces  $\alpha/\alpha'$  et non par diffusion en volume.

**Mots clés :** acier austéno-ferritique, vieillissement, décomposition spinodale, phase G, simulation Monte Carlo, sonde atomique, transformations de phases, durcissement

Duplex stainless steels used in primary circuit of 2<sup>nd</sup> generation nuclear power plant endure thermal ageing at service temperatures (285°C-323°C). This leads to an increase of their hardness and to a decrease of their Charpy toughness. The evolution of these properties is due to the phase transformations which occur in ferrite. Even if it is well known that the steel composition plays a role on the mechanical properties evolution (steels with low Ni and Mo contents are less sensitive to thermal ageing), the origin of this difference of behaviour has not been clearly identified yet.

In this study, the kinetics of the phase transformations in the ferrite of a duplex stainless steel with low Ni and Mo contents and duplex model alloys with specific compositions have been studied by atom probe tomography. This work showed that: i) G phase precipitation is less intense and the kinetic of the spinodal decomposition is slower for this steel than for steels with higher Ni and Mo contents, ii) the synergy between spinodal decomposition and G phase precipitation is also observed in this steel, iii) the Mo does not affect the early stages of the G phase precipitation, iv) the formation mechanism of G phase precipitates is at least a two steps mechanism, v) when the number density of G phase precipitates is low, hardening is mainly controlled by the amplitude and the mean wavelength of the spinodal decomposition, vi) when the number density of G phase precipitates is high, the hardening due to G phase precipitates may not be negligible.

A kinetic Monte Carlo model has been developed to explain the synergy observed experimentally between the spinodal decomposition and the G phase precipitation. This model allowed us to show that the coarsening of G phase precipitates is driven by a diffusion mechanism along  $\alpha/\alpha'$  interfaces, and not by a bulk diffusion mechanism.

**Keywords :** duplex stainless steel, thermal ageing, spinodal decomposition, G phase, Monte Carlo simulation, atom probe, phase transformations, hardening