



HAL
open science

Caractérisation des évolutions microstructurales de l'acier inoxydable martensitique à durcissement structural 15-5PH au cours du vieillissement thermique

Laurent Couturier

► To cite this version:

Laurent Couturier. Caractérisation des évolutions microstructurales de l'acier inoxydable martensitique à durcissement structural 15-5PH au cours du vieillissement thermique. Matériaux. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI045 . tel-01127929

HAL Id: tel-01127929

<https://theses.hal.science/tel-01127929>

Submitted on 9 Mar 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie (2MGE)**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Laurent COUTURIER

Thèse dirigée par **Alexis DESCHAMPS** et
codirigée par **Frédéric DE GEUSER**

préparée au sein du **laboratoire de Sciences et Ingénierie des Matériaux et des Procédés (SIMaP)**
dans **l'École Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique Énergétique Environnement Procédés Production (I – MEP2)**

Caractérisation des évolutions microstructurales de l'acier inoxydable martensitique à durcissement structural 15-5PH au cours du vieillissement thermique

Thèse soutenue publiquement le **24 novembre 2014**,
devant le jury composé de :

M. Eric ANDRIEU

Professeur à l'INP de Toulouse, Président

M. Frédéric DANOIX

Chargé de recherche au laboratoire GPM de Rouen, Examinateur

M. Frédéric DE GEUSER

Chargé de recherche au laboratoire SIMaP de Grenoble, Co-directeur

M. Alexis DESCHAMPS

Professeur à l'INP de Grenoble, Directeur

Mme Elisabeth GAUTIER

Directrice de recherche à l'Institut Jean Lamour de Nancy, Rapporteur

M. Bertrand JOURNET

Ingénieur de recherche chez Airbus Group, Examinateur

M. Michel PEREZ

Professeur à l'INSA de Lyon, Rapporteur



Remerciements

Avant de commencer à relater les travaux menés au cours de ces trois années au sein de l'équipe PM du laboratoire SIMaP, je voudrais tout d'abord remercier toutes les personnes qui ont pris part, de près ou de loin, à cette aventure que fut ma thèse.

Je commencerai tout d'abord par remercier les membres de mon jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail et aussi pour leurs remarques enrichissantes. Merci donc à Eric Andrieu, Frédéric Danoix, Elisabeth Gautier, Bertrand Journet et Michel Perez.

Je tiens également à remercier tout particulièrement mes encadrants Alexis et Frédéric qui ont été et seront encore longtemps pour moi des exemples à suivre. Ils m'ont enseigné l'art de la présentation et de la formulation, capitales pour un chercheur et encore plus pour un enseignant-chercheur. Alexis a toujours su se rendre disponible pour moi, même lorsqu'il était à l'autre bout du monde et c'est en très grande partie grâce à lui que je vais pouvoir y partir à mon tour. Fred a quant à lui partagé avec moi de très nombreux moments de ma thèse (de nombreuses manip, des conférences mais également les pauses café matinales accompagnées de la traditionnelle grille de mots-fléchés !). Je le remercie également pour avoir supporté les milliers de fois où je suis venu l'interrompre à son bureau pour une question ou une petite discussion.

Je remercie bien entendu l'Agence Nationale de la Recherche qui a financé ma thèse ainsi que le CNRS et le réseau METSA, l'ESRF et l'ILL qui ont accepté de financer certaines de nos expériences. Je remercie aussi l'entreprise Aubert&Duval qui a fourni le matériau étudié.

Je remercie tous les membres du projet PREVISIA que j'ai eu la chance de rencontrer pendant les réunions d'avancement et avec qui j'ai pu avoir de très intéressantes discussions : Sylvain Puech, Denis Bechet et Hubert Schaff d'Aubert&Duval, Bertrand Journet et Fernand Vinhas d'Airbus Group Innovations, Zacharie Obadia, Gael Kehlifati et Raphaëlle Peraldi d'Airbus, Jonathan Hugues et Eric Andrieu du CIRIMAT, Loïc Dimithe Aboumou, Gilbert Henaff et Mandana Arzaghi de l'institut P'. Ces rencontres m'ont entre autre permises de m'initier à des thématiques avec lesquelles je n'étais pas du tout familier. Je souhaiterais remercier tout particulièrement Jonathan Hugues pour son aide, lui qui s'est chargé de faire vieillir tous les échantillons vieillis sous contraintes et près de la moitié des échantillons vieillis sans contraintes qu'il m'envoyait régulièrement.

Je remercie tous les gens qui nous ont aidés pour les différentes manip. Pour les observations par ACOM/ASTAR, merci à Marie Cheynet et Patricia Donnadiu qui m'ont enseigné la microscopie électronique en transmission ainsi qu'à Gilles Renou, Muriel Véron et Edgard Rauch qui m'ont aidé pour l'acquisition et le traitement des données. Pour la sonde atomique, merci à Marion Descoins, Yann Colignon et Dominique Mangelinck du laboratoire IM2NP à Marseille pour leur aide ainsi qu'au reste de leur équipe scientifique pour le bon accueil qu'ils nous ont réservé à chaque session de manip. Pour la diffusion centrale des neutrons, merci à Charles Dewhurst pour son aide sur la manip et dans le traitement de données et à David Bowyer pour l'installation de la

manip et aussi la petite visite guidée de l'intérieur de l'ILL. Merci également à Nicolas Sallez et Camille Flament qui nous ont aidés à surveiller la manip et à enchaîner les échantillons toutes les 20 minutes pendant 48 heures non-stop. Pour la diffusion centrale des rayons X au synchrotron, merci à toute l'équipe de la ligne de lumière D2AM de l'ESRF pour l'installation et les réglages des manips synchrotron ainsi qu'à Benoit Malard, Jonathan Hugues, Quentin Puydt, Thomas Dorin, Eva Gumbmann, Rosen Ivanov et Pauline Poncet qui nous ont aidé à surveiller leur déroulement. Pour la diffusion centrale des rayons X au labo, merci à Jean-Louis Chemin pour les modifications apportées au banc du labo qui ont permises le passage à la source molybdène et donc l'étude des aciers. Et surtout, merci à Janine Sziklasi, stagiaire de l'université de Mc Master, qui a vraiment fait l'effort de passer du génie civil à la métallurgie pour 3 mois et a conduit de nombreuses manips DSC et effectué bon nombre de mesures de dureté. Un grand merci aussi à Alain Domeyne qui m'a découpé les allumettes d'acier de 0,2mm de côté pour la sonde atomique (au risque de s'user les yeux puisqu'une fois découpé il devait chercher chaque allumette dans le bac de la machine pendant un quart d'heure) et m'a également enseigné l'art de la découpe d'échantillons métalliques.

Je voudrais également remercier d'une manière plus générale tous les permanents de l'équipe PM que j'ai eu l'occasion de côtoyer de plus ou moins près : Jean-Louis, grand pourvoyeur de dessins techniques et de matériel électronique, Bruno M. qui a pris sa suite, Marie l'âme maternelle du groupe, Frédéric avec qui j'étais toujours heureux d'avoir une petite discussion péri-scientifique, Alexis mon ancien professeur que j'ai eu tant de mal à tutoyer au début, Marc V. et Guillaume B. les 2 acolytes de la diffraction cohérente (seniors), Fred le maître du café à PM, Joël dont j'ai partagé le bureau pendant un an avant que n'arrive Gilles notre nouveau microscopiste, Fabien l'âme des matériaux fonctionnels à PHELMA, Yves notre académicien des sciences et haut-commissaire à l'énergie atomique (et aux énergies alternatives), François l'enseignant du groupe, Marc DeB. l'expert en quasicristaux, Stéphane ou monsieur rayons X, Catherine que j'associerai à tout jamais aux équilibres et aux transformations de phases, Christèle qui a repris en main la chimie et la préparation d'échantillons à PM, Muriel ou madame ASTAR, Marc M. l'industriel du groupe, Patricia la spécialiste du JEOL3010, Guillaume l'homme aux cordons de fil de téléphone, Mireille la spécialiste du GISAXS et Valentina et Roberta nos deux italiennes. Mais je souhaiterais aussi dire merci à d'autres permanents du SIMaP : Michel Pons, notre directeur qui a beaucoup œuvré, entre autres, pour l'intégration des jeunes au laboratoire, Rafael qui, bien que n'étant pas officiellement un membre de PM, a toujours, pour moi, fait partie de l'équipe, Magali notre fournisseuse d'azote pur, Alain et Jean-Jacques les deux compères de l'usine à la bonne humeur communicative, Colin, Roman et Stéphane les juniors, Julien, Thomas, Yannick et Alain Mouny les informaticiens, Christianne Saumabère, gardienne des colis et des clés du bunker chimie. Je voudrais aussi tout spécialement remercier toutes les gestionnaires du laboratoire qui m'ont apporté une aide précieuse et m'ont évité la phobie administrative ! Un grand merci donc à Nathalie, Virginie, Sanie, Sylvie, Fabienne, Jacqueline et Pascale. A ce titre, je voudrais pareillement remercier Augustine Alessio, la gestionnaire de l'école doctorale IMEP2 grâce à qui il n'y a jamais de problèmes mais seulement des solutions.

Mais que serait PM sans ses juniors ?! Les juniors de PM constituent une équipe soudée de thésards et de post-docs (quand il y en a). Pour être convaincu de la cohésion de cette jeune équipe, il n'y a qu'à passer faire un tour entre midi dans le couloir devant la salle 119 du bâtiment thermo où l'on peut alors assister aux parties de tarot endiablées qui font suite au repas pris dans une ambiance conviviale en discutant de tout et de rien. Eh oui, le tarot est un élément capital du midi PM junior, à tel point que même les étrangers qui intègrent l'équipe se sont pris à ce jeu typiquement français : Eva, Kitty et Rosen sont ainsi devenus de véritables spécialistes ! Bien sûr cette bonne ambiance au sein des PM juniors existe depuis longtemps nous n'avons fait que perpétuer cette tradition qu'entretenaient déjà ceux que je nommerais les anciens (sans vouloir blesser personne^^) en tête desquels on retrouve Guilhem, de qui j'ai été l'élève en TP, qui est parti pour le pays des caribous et des érables à peine quelques mois après mon arrivée, non sans m'avoir transmis une petite partie de son expérience du polissage et son poste d'encadrant des TPs microstructures, traitements thermomécaniques et lois de comportement. Parmi les anciens il y avait également Coraly transfuge du groupe SIR le temps de midi et les soirs de sortie, Jean-Marie, dit Jean-Jean, notre athlète breton, transfuge lui aussi de l'équipe PMD puis GPM2, Benoit qui terminait son post-doc et est maintenant maître de conférence à l'INP de Toulouse, Quentin le lève-tôt spécialiste des mots fléchés (celui qui m'y a initié), Thomas mon mentor junior avec qui j'ai immédiatement sympathisé ainsi que Romain, Christophe, Souad et Benjamin. Mais la rentrée 2011 a vu l'arrivée de nombreux nouveaux comme moi. Parmi eux, Fanny l'hyperactive à la bonne humeur communicative et Nicolas le politicien de PM junior que j'ai souvent dérangé en plein travail pour avoir des discussions enflammées sur la politique ou la vie du laboratoire, membres comme moi du groupe aciers ! Les deux autres aciéristes arrivés cette année-là sont Qingquan notre ami chinois qui nous a accompagné lors de nombre de nos sorties au bar (avant qu'il ne se marrie évidemment !^^) et Meng-Yeng qui était venu terminer sa thèse commencée à Taïwan. Simon puis un peu plus tard Maxime sont également de cette génération de thésards, acolytes de la diffraction cohérente (juniors), longtemps colocataires, tous deux mordus de tarot, ils resteront pour moi indissociables ! Dan qui partage leur bureau fait également partie de cette génération, tout comme Olivier notre nationaliste savoyard aux descriptions approximatives (mais toujours justes, il y tient !^^) qui m'a tenu compagnie jusqu'à des heures déraisonnables dans différents bars de Grenoble. Nous avons également recueilli Ismaël, transfuge de TOP, membre de la même génération de thésards qui mangeait et jouait avec nous tous les midis. Puis sont arrivées les nouvelles générations. Tout d'abord Eva l'esprit germanique du groupe avec qui j'ai partagé mon bureau pendant environ un an, elle est venue enrichir la lignée des thésards d'Alexis et Fred après Quentin, Thomas et moi. Est arrivée avec elle Audrey qui a rejoint Nicolas et Fanny, contribuant à renforcer encore la bonne humeur et la convivialité qui règne au bureau 222. Kitti est venue de sa Hongrie natale nous rejoindre Eva et moi au bureau 007 peu de temps après. Puis sont arrivés Mahmoud et Hasan qui sont allés tenir compagnie à Olivier. Au cours de cette année nous avons accueilli Janine, étudiante canadienne de Mc Master, en stage qui a su s'intégrer parfaitement au groupe (elle a elle aussi appris le tarot !^^). L'année suivante n'a vu débarquer qu'un seul nouveau thésard : Rosen, notre ami bulgare-chypriote-canadien, venu lui aussi gonfler l'effectif des doctorants d'Alexis et Fred mais cette année-là est arrivée également Pauline, stagiaire d'Eva, qui s'est elle aussi parfaitement intégrée à PM junior. Enfin, l'année d'après sont

Remerciements

arrivés Solène, Alexis (transfuge de SIR comme l'était Coraly) et Nadia. L'arrivée de Nadia, l'une de mes anciennes étudiantes de TP microstructures, traitements thermomécaniques et lois de comportement, tout comme je l'ai été de Guilhem, m'a signifié qu'un cycle venait effectivement de prendre fin et qu'il était temps de laisser la place aux nouvelles générations qui je l'espère perpétueront la bonne humeur et la convivialité de PM juniors comme nous l'avons fait. Un grand merci à tous ces juniors grâce à qui j'ai vraiment passé trois années formidables à Grenoble !

Je continuerais mes remerciements avec les gens que j'ai rencontrés (ou retrouvés) à l'occasion des enseignements que j'ai assurés. Tout d'abord merci à Alexis qui m'a donné l'occasion de faire ces enseignements et m'y a encouragé ainsi que Muriel V. qui a accepté d'être ma tutrice pour le label RES. Merci à Karine et Muriel M. les techniciennes des TP que j'avais connues lors de mes années ENSEEG et que j'ai retrouvées en TP. Merci aussi à Bernard qui a préparé les très nombreux échantillons nécessaires aux TP que j'encadrais et qui a dépanné les divers instruments que nous utilisions. Merci à François qui a fait un travail considérable de réhabilitation des salles de TP et m'a aidé à préparer les TP et les TDs que j'ai encadrés. Merci à Alexis (encore), Luc, Eirini et Daniel, les enseignants de structures et propriétés des matériaux ainsi qu'à mes autres collègues encadrants des TDs correspondants, parmi lesquels je citerai Nicolas, François et Benjamin. Merci à Muriel V. et à Marc avec qui j'ai encadrés les TP. Et surtout merci à tous les étudiants que j'ai encadrés aussi bien en TDs, TP qu'en projet et qui (pour la plupart) ont montré une bonne motivation et une forte envie d'apprendre.

Je remercie également mes amis qui m'ont soutenu de plus ou moins près pendant ces trois ans. Les amis de l'époque du lycée : Mehdi, Papy, Laurent, Cowboy, Pierre, JB ; les amis de la prépa : Vic et Piotr ; les amis de l'ENSEEG : Tiphaine, Nicolas, Bérangère, Claudine, Sam, Lionel et Manu et Catherine qui sont venus me soutenir à ma soutenance.

Je remercie également mes anciens patrons : François Cuny, qui a pu faire le déplacement pour assister à ma soutenance et Gérard Henry qui a été empêché de venir au dernier moment.

Merci aussi à Nicole Ferrari venue me soutenir le jour de la soutenance.

Et enfin, je remercie ma famille. Mes parents Philippe et Eliane et mes grands frères Sébastien et Yannick ainsi que mes grands-parents, sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui mais aussi mes belles-sœurs Christelle et Cathy et mes neveux Alexis et Lucas. Je remercie aussi tout le reste de ma famille pour leur soutien et tout particulièrement ma tante Edith et mon oncle Gérard qui, en plus de leur soutien, nous ont apportés une aide des plus précieuses pour la préparation de mon pot.

Encore un grand merci donc à tous, en espérant n'avoir oublié personne !

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Revue bibliographique.....	5
1. Les aciers inoxydables martensitiques à durcissement structural.....	6
1.1. Historique des diverses nuances.....	6
1.2. La nuance 15-5PH et sa voie d'élaboration.....	6
1.3. Les différents éléments composant la microstructure du 15-5PH à l'état non-vieilli	8
1.3.1. La matrice martensitique	8
1.3.2. L'austénite de réversion.....	8
1.3.3. Les carbures.....	10
1.3.4. Les précipités de cuivre.....	10
2. Le vieillissement en utilisation des aciers inoxydables	12
2.1. Evolution des propriétés mécaniques.....	12
2.1.1. Propriétés de traction et dureté	12
2.1.2. Résilience et température de transition ductile-fragile	13
2.2. Origine de ces évolutions	14
2.3. Autres évolutions de la microstructure.....	14
3. La démixtion du système Fe-Cr.....	17
3.1. Lacune de miscibilité	17
3.2. Décomposition spinodale et germination-croissance.....	18
3.2.1. Germination et croissance.....	19
3.2.2. Décomposition spinodale	20
3.2.3. Caractéristiques de la démixtion par décomposition spinodale.....	21
3.3. Théories de la décomposition spinodale	21
3.3.1. Théorie linéaire de Cahn - Hilliard (CH)	22
3.3.2. Théorie linéaire modifiée : Cahn - Hilliard - Cook (CHC).....	23
3.3.3. Théorie non-linéaire de Langer - Bar-On - Miller (LBM)	24
3.4. Cinétique d'évolution de la décomposition spinodale : simulations versus expériences	24
3.4.1. Simulation de l'évolution de la décomposition spinodale : modèle d'Ising et cinétique de Monte Carlo	24

3.4.2. Comparaisons des cinétiques obtenues par simulations et par expériences.....	25
---	----

Conclusion	27
-------------------------	-----------

Chapitre II : Matériau et méthodes expérimentales 35

1. Matériau étudié et traitements thermomécaniques 36

1.1. Elaboration et composition	36
1.2. Traitements thermiques	36
1.3. Caractérisation de la microstructure de l'état non-vieilli par microscopie optique.....	37
1.4. Vieillissements thermiques et thermomécaniques.....	37
1.4.1. Vieillissements thermiques	37
1.4.2. Vieillissements thermomécaniques.....	40

2. Les techniques de diffusion centrale 41

2.1. Principe	41
2.1.1. Eléments de théorie "classique"	41
2.1.2. Correction des données brutes	42
Défauts du détecteur, temps de comptage, intensité incidente	42
Bruit de fond.....	42
2.1.3. Normalisation des données corrigées	43
2.1.4. Interprétation de l'intensité diffusée par une distribution de précipités	44
2.1.5. Contraste et variation de contraste	45
Neutrons - contrastes magnétique et nucléaire	46
Rayons X : utilisation de l'effet anomal.....	47
2.2. Instruments et échantillons	48
2.2.1. Rayons X.....	48
2.2.2. Neutrons	49

3. La sonde atomique tomographique 49

3.1. Principe	49
3.1.1. Fonctionnement.....	49
3.1.2. Traitements des données classiques.....	50
Histogramme de proximité (Proxigramme)	50
Histogramme de fréquences de distribution des concentrations.....	51
Distribution des plus proches voisins (NND).....	52
Fonction de distribution radiale (RDF)	52
3.2. Instrument et échantillons.....	53

4. La calorimétrie différentielle à balayage 54

4.1. Principe	54
4.1.1. Les bases de la DSC à flux de chaleur	55
4.1.2. Modulation de la température	55

4.2. Instrument et échantillons	56
5. Cartographie de phases et d'orientations en microscopie électronique en transmission.....	56
5.1. Principe	56
5.2. Instrument et échantillons	58
6. Diffraction des rayons X.....	58
6.1. Principe	58
6.2. Instrument et échantillons	59
7. Microdureté Vickers	60
7.1. Principe	61
7.2. Instrument et échantillons	61
Chapitre III : Description qualitative de la microstructure du 15-5PH et de son évolution au cours du vieillissement.....	65
1. La matrice.....	66
1.1. Anciens grains austénitiques et lattes de martensite	66
1.2. Démixtion de la matrice.....	68
1.3. De nombreuses dislocations	69
2. De l'austénite en faible quantité.....	70
3. Quelques carbures	72
4. Des précipités durcissants au cuivre	74
4.1. Taille, morphologie, localisation et fraction volumique.....	74
4.2. Composition	77
5. Des précipités intermétalliques : la phase G	78
Conclusion.....	80
Chapitre IV : Espace direct et espace réciproque : deux visions complémentaires.....	83
1. Caractérisations dans l'espace direct et réciproque	84
1.1. Caractérisation dans l'espace direct : une visualisation immédiate mais très localisée.....	84
1.2. Caractérisation dans l'espace réciproque : des informations sur un grand volume de matière nécessitant une interprétation élaborée.....	86
1.3. Complémentarité des deux types de mesure	86

1.3.1.	Deux façons de voir les mêmes phénomènes	86
1.3.2.	Couplage efficient des deux techniques	90
2.	Caractérisation des précipités de cuivre.....	91
2.1.	Composition, localisation et aspect depuis l'espace direct	91
2.2.	Distribution de taille et fraction volumique depuis l'espace réciproque	93
3.	Caractérisation des fluctuations de composition au sein de la matrice.....	95
3.1.	Modèle pour la description des fluctuations	95
3.1.1.	Forme de l'intensité diffusée par les fluctuations de composition	95
3.1.2.	Fonction d'autocorrélation et paramètres des fluctuations	97
3.1.3.	Modélisation de l'intensité diffusée aux petits angles	98
3.2.	Comparaison aux mesures dans l'espace réel	99
	Conclusion	101

Chapitre V : Formation et évolution des phases mineures **105**

1.	Apparition et évolution de l'austénite	106
1.1.	Austénite résiduelle ou austénite de réversion ?.....	106
1.2.	Formation de l'austénite.....	107
1.2.1.	Formation de l'austénite résiduelle	107
1.2.2.	Formation de l'austénite de réversion	107
	Germination hétérogène sur les joints de lattes et d'anciens grains austénitiques.....	107
	Germination hétérogène sur l'austénite résiduelle	108
1.3.	Evolution en termes de fraction volumique.....	109
1.4.	Evolution en termes d'aspect et de localisation	110
2.	Apparition et évolution des précipités de cuivre.....	112
2.1.	Précipitation du cuivre	112
2.2.	Evolution de la composition des précipités de cuivre au cours du vieillissement	113
2.3.	Evolution de la taille des précipités de cuivre au cours du vieillissement	116
2.4.	Evolution de la fraction volumique des précipités de cuivre au cours du vieillissement.....	117
2.4.1.	Fraction volumique par sonde atomique tomographique.....	117
2.4.2.	Comparaison aux mesures dans l'espace réciproque	120
3.	Apparition de la phase G.....	121
3.1.	Précipitation de la phase G	122

3.2.	Composition, taille et localisation de la phase G	124
3.3.	Fraction volumique de la phase G.....	126
Conclusion.....		128

Chapitre VI : Cinétique de la démixtion de la matrice 131

1. Cinétique d'évolution des fluctuations de composition en chrome au cours du vieillissement thermique 132

1.1.	Observation de l'évolution de la démixtion par sonde atomique tomographique : cinétique de vieillissement à 350°C	132
1.1.1.	Distributions de fréquence de composition et paramètre V	132
1.1.2.	Fonctions de distribution radiales (RDFs).....	135
1.1.3.	Corrélation entre amplitude et paramètre V	137
1.2.	Cinétiques d'évolution isothermes.....	138
1.3.	Equivalence temps-température.....	141
1.4.	Comparaison des amplitudes déterminées en sonde atomique et diffusion centrale.....	146

2. Influence d'une contrainte au cours du vieillissement... 147

2.1.	Vieillissements sous contrainte : éprouvettes de traction uniaxiale à changements de section.....	147
2.2.	Isotropie de la démixtion	148
2.3.	Influence sur l'amplitude	149
2.4.	Influence sur l'étendue spatiale.....	150

Conclusion..... 151

Chapitre VII : Outils de caractérisation du vieillissement et de prévision du comportement mécanique..... 155

1. Un outil fournissant une mesure indirecte de l'avancement de la démixtion : la DSC..... 156

1.1.	Mesure de la démixtion fer-chrome par DSC.....	156
1.1.1.	Enthalpie et température caractéristique de la transformation	156
1.1.2.	Protocole expérimental et détails expérimentaux	157
1.1.3.	Traitement des données.....	158
1.1.4.	Répétabilité des mesures.....	162
1.2.	Evolution de l'enthalpie de redissolution du chrome pour différentes conditions de vieillissement.....	163
1.3.	Evolution de la température caractéristique de la redissolution pour différentes conditions de vieillissement	165

2. Liens entre mesures DSC et paramètres physiques des fluctuations de composition	168
2.1. Etendue spatiale des fluctuations et DSC.....	169
2.2. Amplitude des fluctuations et DSC	170
3. Démixtion et propriétés mécaniques.....	170
3.1. Prévission de la dureté du matériau par un modèle phénoménologique simple	171
3.2. Lien entre microdureté et démixtion	174
Conclusion	176

Conclusions et perspectives.....	179
---	------------

Annexe I : Germination d'austénite de réversion sur un ilot d'austénite résiduelle observée en sonde atomique tomographique	185
--	------------

1. Identification des phases par leur composition	187
1.1. Matrice martensitique	187
1.2. Austénite résiduelle.....	187
1.3. Austénite de réversion	187
2. Scénario de la formation de la microstructure observée.....	188
2.1. Austénite résiduelle à l'issue de la trempe	188
2.2. Précipitation du cuivre dans la matrice martensitique et aux joints de grains et de lattes	189
2.3. Germination puis croissance d'austénite de réversion sur l'austénite résiduelle et sur les interfaces cristallographiques	189
2.4. Transformation de l'austénite résiduelle en martensite fraîche	189

Annexe II : Compilation des relations d'orientations observées par cartographie de phases et d'orientation cristallographique entre austénite et martensite dans le 15-5PH	191
---	------------

Introduction

Le domaine de l'aéronautique, qui est depuis toujours moteur dans l'innovation et l'amélioration continue des alliages métalliques, utilise une grande variété de ces derniers en raison des divers compromis de propriétés requis par les différentes pièces composant un avion. Si l'essentiel de la structure de la plupart des avions commercialisés aujourd'hui est en alliages d'aluminium hautes performances ou en composites carbone à matrice polymère, certaines pièces de la structure des appareils ne peuvent pas être réalisées dans ce type de matériaux en raison des très hautes résistances mécaniques exigées et du fait qu'elles doivent travailler à des températures supérieures à 200°C. Les pièces composant le mât-réacteur sont au nombre de ces dernières et sont donc réalisées soit en alliages de titane, soit en aciers inoxydables à hautes performances.

Le mât-réacteur est un ensemble complexe de pièces faisant la liaison entre le réacteur et l'aile de l'avion. Il doit permettre le passage de nombreux câbles et tuyaux mais aussi transmettre la poussée du réacteur à l'avion et bien sûr, avant tout assurer l'intégrité de l'ensemble réacteur/aile. Sa proximité du réacteur fait qu'au cours de son utilisation il est soumis à des températures de l'ordre de 300°C. Cet ensemble de pièces est également soumis à de fortes contraintes statiques et/ou dynamiques au cours des différentes phases d'utilisation (roulage, décollage, vol, atterrissage), que ce soit la poussée du réacteur, des rafales de vent latérales ou d'éventuels chocs. Le 15-5PH, acier inoxydable martensitique à durcissement structural, est l'un des matériaux constitutifs de ces pièces.

Il a été constaté qu'au cours de son utilisation le 15-5PH des mâts-réacteurs subit une évolution de ses propriétés mécaniques, il vieillit. Ce vieillissement consiste en la diminution de sa ténacité et de sa tenue en fatigue ainsi qu'en l'augmentation de sa limite d'élasticité et de sa dureté. Ces modifications de propriétés sont dues à l'instabilité de la microstructure complexe du matériau. Cette dernière est composée, déjà à l'état non vieilli, d'un relativement grand nombre de phases différentes que sont la matrice martensitique, une faible quantité d'austénite, les précipités de cuivre assurant le durcissement de l'alliage et divers carbures. Cette microstructure se complexifie encore d'avantage au cours du vieillissement avec l'apparition de la phase G (précipités riches en nickel, silicium et manganèse) et de la démixtion par décomposition spinodale de la matrice, principalement constituée d'une solution solide de fer et de chrome. Ces différentes phases organisent la microstructure sur plusieurs ordres de grandeur de taille allant de quelques nanomètres pour la décomposition spinodale et les précipités de cuivre et de phase G à plusieurs microns pour l'austénite et les lattes de martensite.

Dans le cas du 15-5PH utilisé dans les mâts-réacteurs, le vieillissement n'est pas seulement conditionné par la température et le temps d'utilisation mais également par les contraintes auxquelles est soumis cet ensemble de pièces de la structure. Il a en effet été constaté que ce matériau vieillit plus vite dans les mêmes conditions de durée et de température sous l'application d'une contrainte.

Le projet PREVISIA (apPROche multiphysique du Vieillissement sous contrainte des aciers inoxydables martensitiques et de ses conséquences sur la propagation des fissures en fatigue) a été financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour étudier le vieillissement du 15-5PH en utilisation. Les études menées dans le cadre de ce projet sont réparties selon trois grands axes :

- L'étude de la microstructure et de la cinétique de son évolution au cours du vieillissement
- L'étude des lois de comportement du matériau et de leur cinétique d'évolution au cours du vieillissement
- L'étude des mécanismes de fissuration du matériau et la simulation du comportement sous spectre

On retrouve ces axes dans le schéma résumant les diverses tâches à effectuer dans ce projet et les partenaires auxquels elles ont été confiées (Figure 0.1). Chacune des études, en lien directe avec la suivante, a été menée sous la forme d'une thèse auprès des partenaires académiques du projet. Le premier axe est le sujet de la thèse présentée ici préparée au laboratoire SIMaP à Grenoble. Le deuxième axe constitue le sujet de la thèse de Jonathan Hugues préparée au laboratoire CIRIMAT à Toulouse et soutenue le 16 juillet 2014. Enfin, le troisième axe définit le sujet de la thèse de Loic Dimithe Aboumou préparée au laboratoire P' à Poitiers en collaboration avec le laboratoire LMT de Cachan. Les partenaires industriels sont Aubert&Duval, EADS IW qui se nomme maintenant Airbus Group Innovations et Airbus. Aubert&Duval a fourni le matériau des trois études aux différents partenaires du projet. Airbus Group Innovations a effectué des vieillissements et des essais mécaniques sur pièces, tout comme Airbus, et a pris part à la simulation de la propagation de fissures sous spectre. Airbus a également défini les conditions de vieillissement représentatives de l'utilisation et les conditions de vieillissement accéléré.

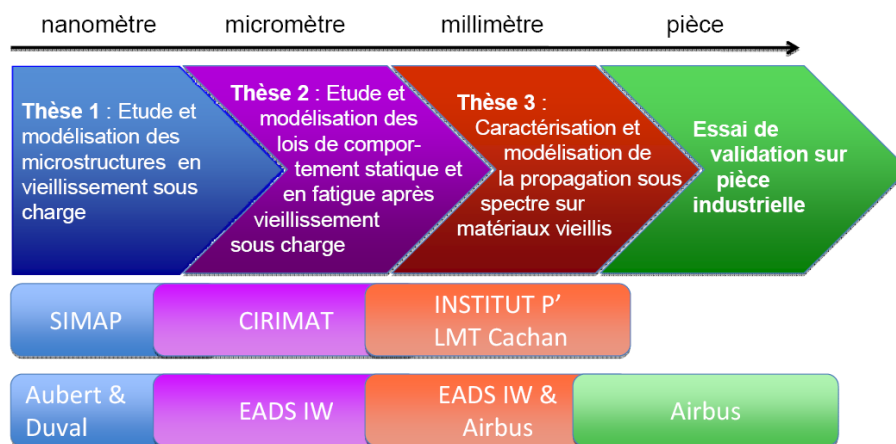


Figure 0.1: Schéma résumant les différentes tâches du projet PREVISIA et les partenaires impliqués dans chacune d'elles.

L'objectif qui nous a été confié, l'étude des microstructures et de leur cinétique d'évolution au cours du vieillissement, est assez général. Nous pouvons le subdiviser en plusieurs points plus précis et l'enrichir par des objectifs scientifiques spécifiques à notre projet :

- Mise au point de méthodes quantitatives de caractérisation d'une microstructure complexe à l'échelle nanométrique ; étude rigoureuse du couplage entre méthodes de caractérisation
- Caractérisation détaillée des divers éléments composant la microstructure complexe du matériau étudié
- Détermination des évolutions de ces différents éléments de la microstructure au cours du vieillissement
- Influence de l'application d'une contrainte au cours du vieillissement sur les évolutions microstructurales responsables du vieillissement
- Détermination du lien entre les évolutions microstructurales observées et les propriétés mécaniques simples de l'alliage
- Proposition d'une méthode de caractérisation utilisable en milieu industriel du vieillissement du 15-5PH
- Modélisation phénoménologique de l'évolution de la microstructure et de la dureté du matériau en fonction de la température et du temps de vieillissement.

Pour mener à bien ces objectifs nous avons utilisé de nombreuses techniques de caractérisation (voir le Tableau 0.1). Dans le cas des premiers stades de la décomposition spinodale, en raison de la très petite échelle de taille et des faibles écarts de composition en fer et chrome des zones décomposées, nous avons dû avoir recours à des techniques de pointe comme la diffusion centrale utilisant un rayonnement synchrotron ou des neutrons et la sonde atomique tomographique. Cependant, même en ayant recours à ces techniques performantes, pour les raisons invoquées ci-dessus et aussi en raison de la présence dans la microstructure d'autres phases de taille nanométrique, nous nous trouvons dans les limites de détection de ces techniques. Afin de valider les différents résultats obtenus, nous avons systématiquement déterminé les mêmes grandeurs par des techniques indépendantes. Le couplage efficace de ces techniques, rarement fait dans la littérature, a constitué en lui-même un axe de développement scientifique important de cette thèse.

Nous présenterons les travaux réalisés au cours de cette thèse en commençant par resituer le sujet à l'aide d'une revue bibliographique portant sur les aciers inoxydables martensitiques à durcissement structural et leur vieillissement. Nous poursuivrons par la présentation du matériau étudié et des techniques utilisées pour sa caractérisation. Ensuite, dans un troisième chapitre, nous fournirons une description qualitative de la microstructure du 15-5PH dans son état de réception (non vieilli) et de son évolution au cours du vieillissement. Le quatrième chapitre sera consacré à la présentation approfondie des techniques de diffusion centrale et de la sonde atomique tomographique et de la façon dont nous pouvons comparer les résultats qu'elles donnent. Le cinquième chapitre est focalisé sur la description quantitative de l'évolution des phases contrôlant les propriétés mécaniques, autres que la matrice, c'est-à-dire l'austénite, les précipités de cuivre et la phase G. Enfin, les deux derniers chapitres présenteront la démixtion de la matrice. Le chapitre six sera centré sur la cinétique d'évolution des fluctuations de composition engendrées par la décomposition spinodale. Enfin, le chapitre sept sera consacré d'une part à l'établissement du lien entre l'évolution des caractéristiques microstructurales de la démixtion et l'évolution de la dureté du matériau résumée sous la forme d'une loi phénoménologique prédictive. D'autre part, il présentera la technique de calorimétrie différentielle à balayage comme

une méthode de caractérisation de l'avancement du vieillissement, utilisable dans le domaine industriel, validée par comparaisons avec les cinétiques d'évolutions des caractéristiques microstructurales décrites au chapitre six.

	Lattes de martensite		Austénite		Carbures		Précipités de cuivre		Précipités de phase G		Décomposition spinodale	
	locale	globale	locale	globale	locale	globale	locale	globale	locale	globale	locale	globale
Sonde atomique tomographique	X		X				X		X		X	
Diffusion anormale des rayons X aux petits angles								X				X
Diffusion des neutrons aux petits angles								X		X		X
Imagerie en microscopie électronique en transmission	X				X		X					
Cartographie de phases et d'orientation en microscopie électronique en transmission	X		X		X							
Diffraction des rayons X		X		X								
Calorimétrie différentielle à balayage												X

Tableau 0.1 : Résumé des caractérisations des différents éléments de la microstructure apportées par les différentes techniques utilisées.

Chapitre I : Revue bibliographique

Le but de ce chapitre est d'introduire le contexte de notre étude au travers d'une revue bibliographique générale. Nous commencerons par quelques généralités sur les aciers inoxydables martensitiques à durcissement structural et quelques précisions sur la nuance 15-5PH que nous avons étudiée. Nous poursuivrons par une courte revue du vieillissement des aciers inoxydables martensitiques, ferritiques et duplex en cours d'utilisation à des températures moyennes (de l'ordre de 300°C à 500°C) et des problèmes que cela pose, justifiant ainsi la nécessité de cette étude. Enfin, nous conclurons par quelques rappels théoriques concernant la démixtion des alliages fer-chrome, principale responsable du vieillissement étudié.

1. Les aciers inoxydables martensitiques à durcissement structural

1.1. Historique des diverses nuances

Les aciers inoxydables martensitiques à durcissement structural ont été créés dans les années 1940 dans le but d'obtenir un meilleur compromis entre résistance mécanique et ductilité que celui permis par les nuances d'aciers inoxydables martensitiques à transformation martensitique directe. En effet, dans les nuances à durcissement structural, le durcissement n'est plus assuré par le carbone en solution solide, donnant lieu à une martensite très dure, mais par une précipitation fine de particules métalliques ou intermétalliques dans une matrice adoucie diminuant ainsi la fragilité du matériau obtenu tout en conservant un niveau équivalent de résistance mécanique.

Depuis les premières nuances élaborées dans les années 1940 (stainless W par l'US Steel Corporation, 17-4PH par l'Armco Steel Corporation aux Etats-Unis et Véga 20 par les établissements J.Holtzer en France), de nombreuses autres (16-4 Mo, PH 13-8 Mo, 15-5PH, Maranging inox,...) ont vu le jour pour en remplacer d'anciennes ou atteindre de nouveaux compromis entre résistance et ductilité (BOURRAT *et al.*, 1990). La conception de ces nouvelles nuances a été notamment guidée par la volonté de supprimer la ferrite δ résiduelle et les carbures de chrome (RAVEZ, 1985).

La présence de ferrite δ fragilise le matériau et diminue sa résistance à la corrosion puisque les interfaces entre ferrite δ et martensite constituent des sites préférentiels de corrosion (RAVEZ, 1985). L'ajout de nickel, élément gammagène, permet une austénitisation complète lors du traitement de mise en solution à environ 1000°C, ayant pour effet de faire totalement disparaître la ferrite δ résiduelle.

La précipitation de carbures de chrome, en appauvrissant la teneur en chrome de la matrice, contribue elle aussi à diminuer la résistance à la corrosion. De manière évidente la diminution de la teneur en carbone permet de diminuer la fraction volumique de carbures précipités et donc également de diminuer l'appauvrissement en chrome de la matrice. Egalement, en ajoutant du niobium, qui possède une plus grande affinité pour le carbone que le chrome, on permet alors la précipitation de la quasi-totalité du carbone résiduel sous forme de carbures de niobium NbC éliminant presque totalement l'apparition de carbures de chrome.

1.2. La nuance 15-5PH et sa voie d'élaboration

La nuance d'acier inoxydable martensitique durci par précipitation 15-5PH est l'une de celles qui sont issues des réflexions exposées au paragraphe précédent. Elle est principalement utilisée dans les domaines de l'industrie nucléaire ainsi que de l'industrie aéronautique, où elle est entre autres le matériau constitutif de mâts-réacteurs (RAVEZ, 1985).

Cette nuance, tout comme celle qui l'a précédée, la nuance 17-4PH, est durcie par une fine précipitation de cuivre. Selon le traitement thermique appliqué à la suite de la trempe consécutive à la mise en solution des éléments d'alliage, les propriétés mécaniques du matériau obtenu sont variables. En effet, ces dernières sont conditionnées à la fois par les précipités de cuivre dont la fraction volumique, la densité

numérique, la forme et la nature dépendent du temps et de la température du traitement (HABIBI BAJGUIRANI, 2002) mais également par la martensite qui va être restaurée au cours de ce traitement et donc s'adoucir plus ou moins selon sa durée et sa température (HERNY, 2006). En choisissant judicieusement les paramètres du traitement thermique de précipitation il est donc possible d'atteindre différents niveaux de durcissement (Figure I.1) et donc différents compromis entre résistance et ductilité (Tableau I.1).

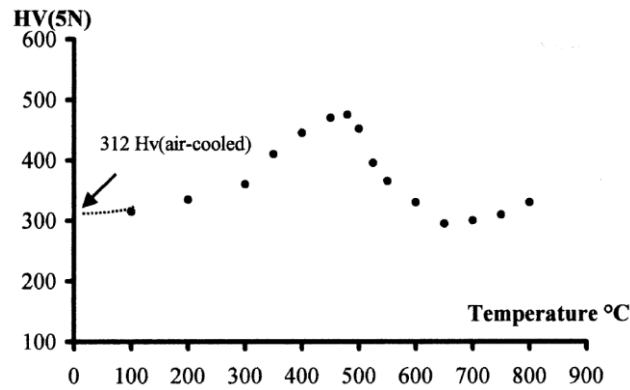


Figure I.1: Evolution de la dureté Vickers d'un acier 15-5PH en fonction de la température d'un traitement de précipitation de 2h (HABIBI BAJGUIRANI, 2002)

Etat	Limite d'élasticité (MPa)	Résistance maximale à la traction (MPa)	Déformation à la rupture (%)
Remis en solution	808	1044	17,5
2h@500°C	1150	1240	16
64h@500°C	1080	1097	17,5
2h@550°C	1043	1087	17,8
64h@550°C	942	986	17,5
64h@600°C	954	986	17,5

Tableau I.1: Propriétés mécaniques d'un acier 15-5PH obtenues pour différents temps et températures de traitement de précipitation du cuivre (HABIBI BAJGUIRANI, 2002)

Cette nuance d'acier est élaborée par refusion d'électrode consommable sous laitier électro-conducteur (procédé ESR) consécutive au traitement de décarburation sous flux d'argon-oxygène (traitement AOD) du métal fondu sous air dans un four à arc. Cette voie d'élaboration réservée aux aciers spéciaux (à haute valeur ajoutée) permet une excellente qualité métallurgique des produits finis. Elle permet notamment de réduire la porosité et d'améliorer l'homogénéité de composition au sein des lingots ainsi que l'élimination de certaines impuretés et des inclusions qui sont piégées par le laitier (WEBER, 2008).

1.3. Les différents éléments composant la microstructure du 15-5PH à l'état non-vieilli

De précédentes études portant sur le vieillissement de la nuance 15-5PH ont révélé que ce type d'acier possède une microstructure complexe déjà à l'état non-vieilli. Les paragraphes qui suivent décrivent les diverses entités composant cette microstructure.

1.3.1. La matrice martensitique

La phase majoritaire composant cet acier est une matrice martensitique cristallographiquement équivalente à de la ferrite puisqu'elle est de structure cubique centrée avec un paramètre de maille proche de celui couramment mesuré dans une ferrite de même composition (HABIBI BAJGUIRANI, 1993), ce qui s'explique par le très faible taux de carbone qu'elle contient. Cette martensite est formée de lattes qui en constituent les unités cristallographiques. Les lattes sont généralement regroupées en blocs, eux-mêmes regroupés en paquets. Les blocs contiennent des lattes toutes parallèles et faiblement désorientées les unes par rapport aux autres (désorientations inférieures à 5°). Les paquets regroupent des blocs de lattes parallèles plus ou moins fortement désorientés les uns par rapport aux autres (MAEDER, 1975). Quelques paquets de lattes sont contenus dans un seul ancien grain austénitique, structure héritée du traitement d'austénitisation suivant la trempe consécutive à la coulée. Les anciens grains austénitiques sont équiaxes avec une taille moyenne environ égale à 20-30 μm . Ils sont aisément observables sur une micrographie optique telle que celle présentée en Figure I.2.

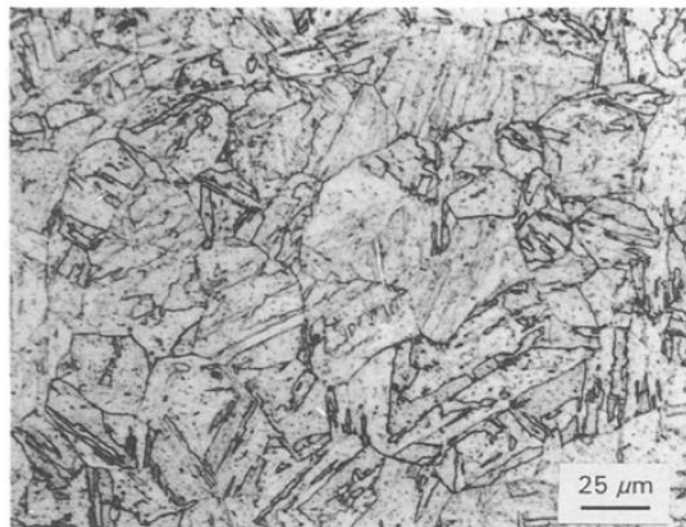


Figure I.2: Structure martensitique d'un acier 15-5PH observée par micrographie optique (OZBAYSAL *et al.*, 1994)

1.3.2. L'austénite de réversion

Ce matériau contient également une faible fraction d'austénite (inférieure à 5%vol). Cette dernière est dite de réversion puisque selon E. HERNY (HERNY, 2006) la nuance 15-5PH ne présente pas d'austénite en quantités mesurables avant le traitement de précipitation du cuivre mais que l'on en trouve quelques pourcents en volume à l'issue de ce traitement thermique (Figure I.3). L'apparition de cette phase au cours du traitement de précipitation est due à la réversion (d'où son nom) d'une petite quantité de martensite en austénite. Cette transformation de phase est permise par

l'enrichissement des joints de lattes et de grains en certains éléments gammagènes comme par exemple le nickel et le manganèse (tous deux présents dans la nuance 15-5PH) (RAABE *et al.*, 2013). L'austénite de réversion se présente donc le plus souvent sous la forme de rubans le long des joints de lattes ou de grains (Figure I.4). Du fait de cette réaction de réversion, l'austénite présente également une relation d'orientation relativement à la martensite dont elle est issue. Cette relation a été déterminée comme étant de type Kurdjumov-Sachs (KURDJUMOW *et al.*, 1930), (NAKADA *et al.*, 2011), (RAABE *et al.*, 2013) et aussi de type Nishiyama-Wassermann (NAKAGAWA *et al.*, 2000), (HABIBI BAJGUIRANI, 2002) dans des alliages principalement martensitiques de différentes compositions.

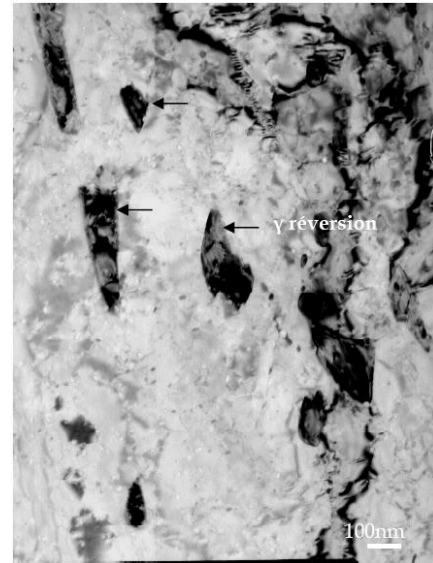


Figure I.3: Austénite de réversion observée en microscopie électronique en transmission dans un acier 15-5PH traité au niveau 1070MPa (HERNY E., 2006)

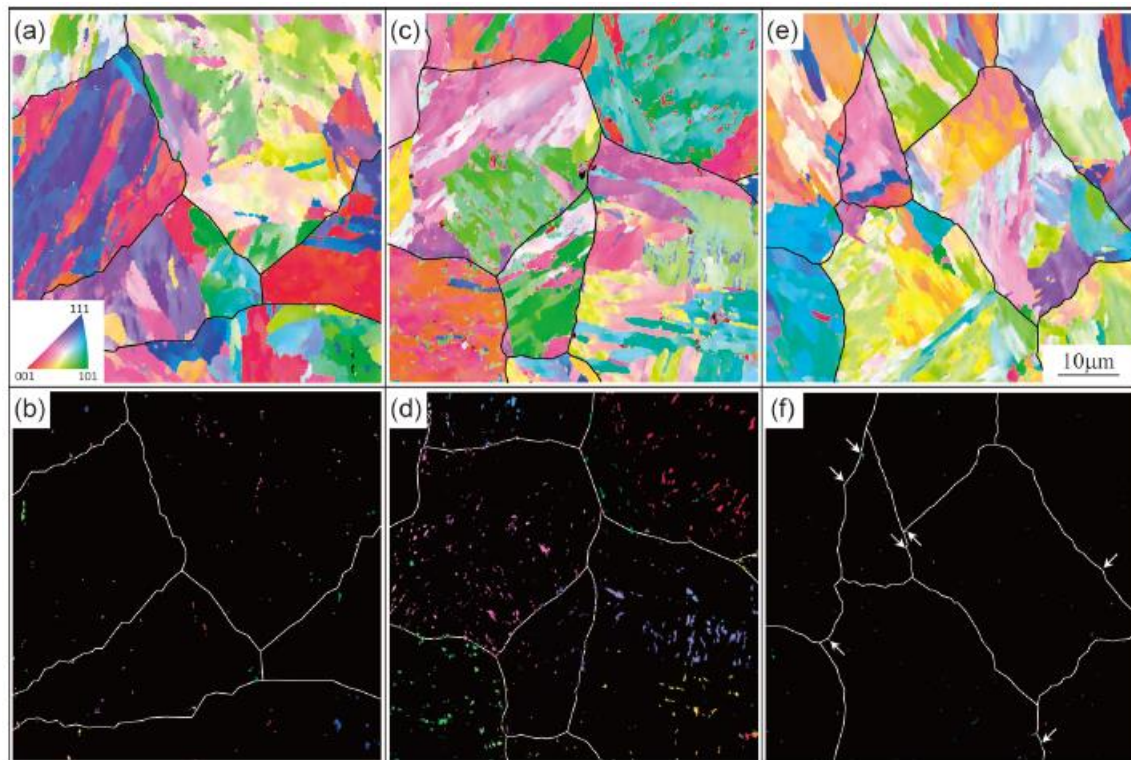


Figure I.4 : Observation de l'austénite de réversion et de son orientation cristallographique par EBSD dans un acier martensitique 13Cr-6Ni. Les images (a), (c) et (e) montrent l'orientation cristallographique mesurée dans des échantillons traités respectivement pendant 10,8ks à 600°C, 1,8ks à 640°C et 0,18ks à 680°C. Les images (b), (d) et (f) correspondent respectivement aux images (a), (c) et (e) où sont représentées uniquement les orientations cristallographiques des îlots austénitiques. (NAKADA *et al.*, 2011)

1.3.3. Les carbures

Les plus gros précipités présents dans l'alliage 15-5PH sont des carbures. La grande majorité de ces derniers sont des carbures de niobium dont la présence est intentionnelle. En effet, comme expliqué au paragraphe 1.1, bien que le carbone non désiré soit maintenu au taux le plus bas possible, du niobium est ajouté dans le but de faire précipiter ce carbone et ainsi limiter au maximum l'apparition de carbures de chrome qui diminueraient la résistance à la corrosion de l'alliage. Dans les études rapportant la présence de ces carbures de niobium dans la nuance 15-5PH (HABIBI BAJGUIRANI, 1993), (HABIBI BAJGUIRANI *et al.*, 1993), (HABIBI BAJGUIRANI, 2002), (HERNY, 2006), ces derniers sont observés sous forme de précipités sphériques d'assez grande taille (quelques centaines de nanomètres, Figure I.5) de structure cristallographique cubique à face centrée avec un paramètre de maille d'environ 4,4Å (HABIBI BAJGUIRANI, 2002). Malgré l'ajout de niobium, il est tout de même possible de rencontrer quelques carbures de chrome dans ce type d'acier. Ces précipités sont des carbures de type M_7C_3 de structure hexagonale de paramètres de maille d'environ $a = 14,5\text{Å}$ et $c = 4,3\text{Å}$ (HABIBI BAJGUIRANI, 2002).

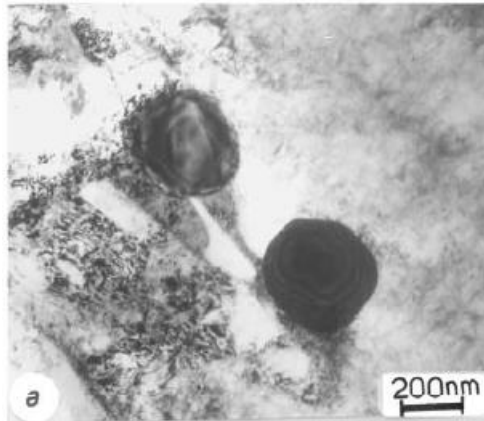


Figure I.5: Carbures de niobium observés en microscopie électronique en transmission (HABIBI BAJGUIRANI, 2002)

1.3.4. Les précipités de cuivre

La précipitation au cuivre assure le durcissement structural de la nuance 15-5PH. Bien que les caractéristiques microstructurales de ces précipités soient déterminées par les conditions du traitement de précipitation, ils sont toujours de très petite taille (inférieure à 50nm). La caractérisation microstructurale de ces précipités pour de nombreuses conditions de traitements thermiques a été effectuée par H.R. Habibi Bajguirani de manière assez complète (HABIBI BAJGUIRANI, 1993), (HABIBI BAJGUIRANI *et al.*, 1993), (HABIBI-BAJGUIRANI *et al.*, 1996), (HABIBI BAJGUIRANI, 2002). D'après N. Maruyama et ses coauteurs (MARUYAMA *et al.*, 1999) ainsi que H.R. Habibi Bajguirani (HABIBI BAJGUIRANI, 2002), les précipités formés au cours de traitements à des températures voisines de 500°C sont tout d'abord petits (4 à 6nm de diamètre), sphériques, de structure cubique centrée et parfaitement cohérents avec la matrice cubique centrée. Leur croissance les oblige à passer à une structure maclée de type 9R (Figure I.6) lorsqu'ils atteignent des tailles d'environ 6 à 9nm, puis, si le traitement se prolonge encore, à une structure cubique à faces centrées ayant une relation d'orientation de type Kurdjumov – Sachs avec la matrice quand ils croissent jusqu'à des tailles d'environ 10 à 20nm (HABIBI

BAJGUIRANI, 2002). Ces changements de structure cristalline avaient déjà été observés par P.J. Othen et ses coauteurs puis par R. Monzen et ses coauteurs pour des tailles critiques différentes dans des alliages modèles moins riches en cuivre, entre 1,3%at et 1,5%at (OTHEN *et al.*, 1994), (MONZEN *et al.*, 2000). Par ailleurs, de nombreuses études (WORRALL *et al.*, 1987), (OSAMURA *et al.*, 1994), (MARUYAMA *et al.*, 1999), (MILLER *et al.*, 2003) rapportent que dans le cas d'aciers contenant du nickel et du manganèse, ces précipités très riches en cuivre sont entourés d'une coquille riche en nickel et manganèse (Figure I.7) réduisant ainsi l'énergie d'interface matrice/précipité (ISHEIM *et al.*, 2006).

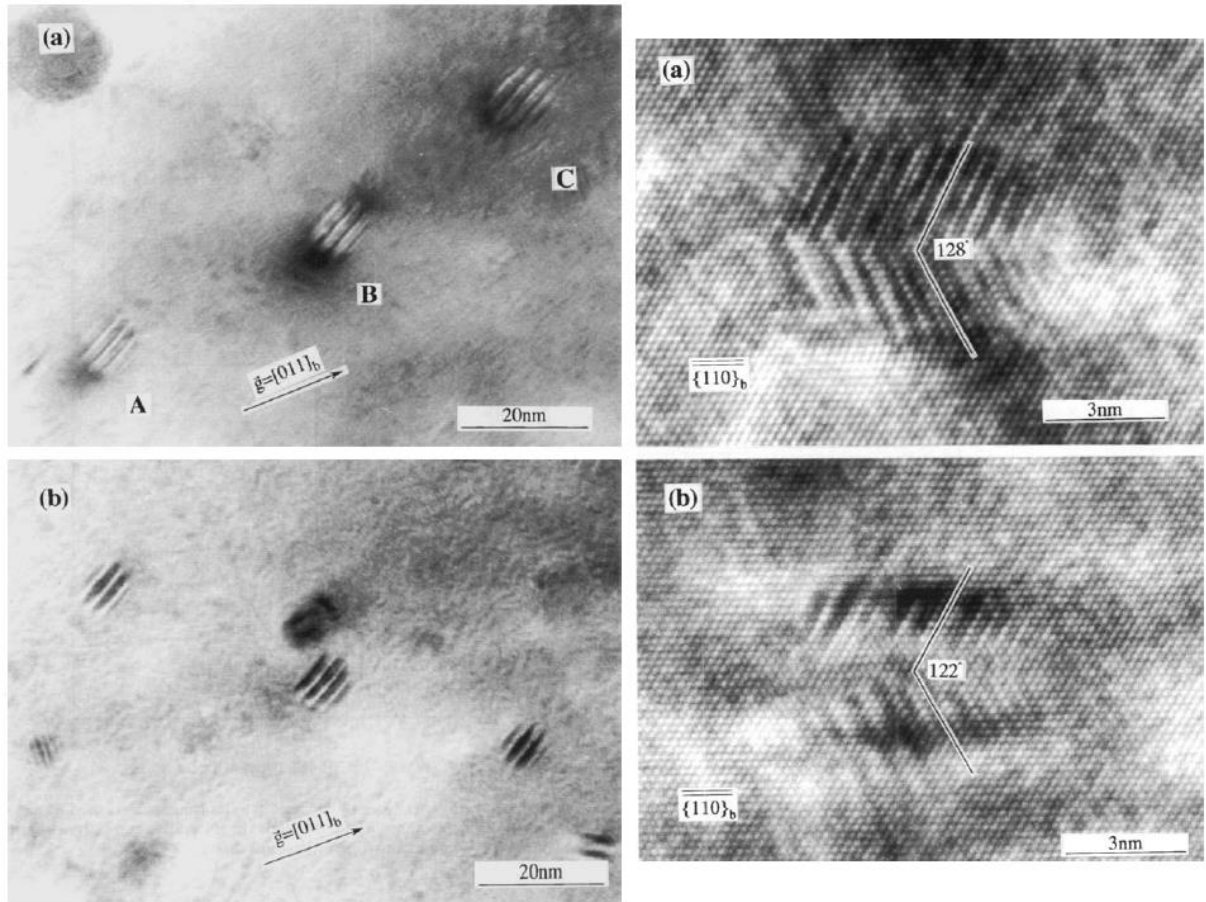


Figure I.6: Précipités de cuivre de structure 9R dans un alliage Fe-1,5Cu traité thermiquement à 550°C (images (a)) puis vieilli 1h à 400°C (images (b)) en microscopie électronique en transmission haute résolution (MONZEN *et al.*, 2000)

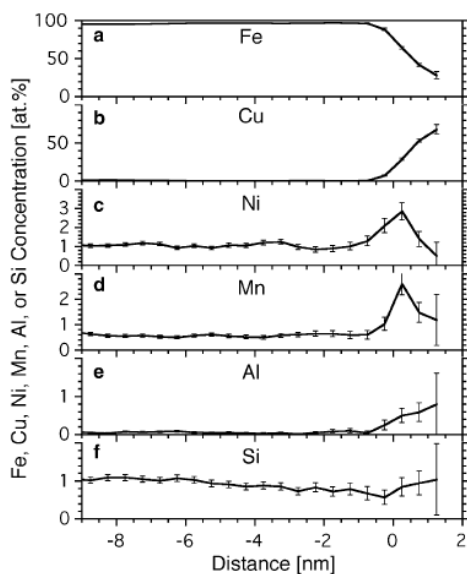


Figure I.7: Profil de concentrations à travers l'interface (proxigramme) d'un précipité de cuivre observé en sonde atomique tomographique dans un alliage Fe-1,37Cu-0,82Ni-0,49Mn-0,49Si (ISHEIM *et al.*, 2006)

2. Le vieillissement en utilisation des aciers inoxydables

Le 15-5PH et de nombreux autres aciers martensitiques, ferritiques et duplex font l'objet d'utilisation à des températures de l'ordre de 250°C – 500°C et sous des chargements pouvant être sévères. Dans de telles conditions, la microstructure du matériau n'est plus figée et va évoluer au cours de l'utilisation occasionnant des changements de propriétés pouvant être importants et préjudiciables à la poursuite de son utilisation. Nous allons voir dans les paragraphes qui suivent dans quelle mesure les propriétés mécaniques de l'alliage peuvent être affectées par le vieillissement en utilisation et quelles sont les raisons de ces évolutions.

2.1. Evolution des propriétés mécaniques

2.1.1. Propriétés de traction et dureté

Nous traiterons ensemble les propriétés de traction et la dureté ou microdureté (HV étant la dureté Vickers) des alliages car cette dernière est liée à la résistance maximale à la traction R_m et à la limite d'élasticité R_e . On donne souvent la relation liant la dureté Vickers à ces deux contraintes caractéristiques, vérifiée expérimentalement sur une grande gamme d'aciers (GRUMBACH, 1994) :

$$HV = 0,15(R_e + R_m) \quad (1)$$

La mesure de la dureté nous donne donc une assez bonne indication du niveau de résistance du matériau. De plus, l'évolution de la dureté, de par sa simplicité de mesure, est bien plus souvent rapportée dans les publications traitant du vieillissement des aciers.

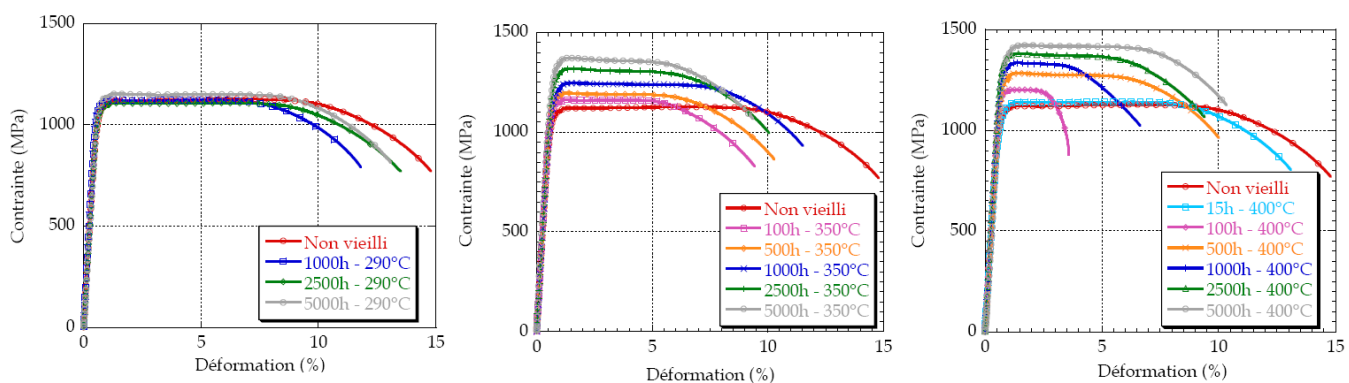


Figure I.8: Evolution des propriétés de traction de l'acier 15-5PH au cours de vieillissements à 290°C, 350°C et 400°C (HERNY E., 2006)

Des résultats obtenus sur divers alliages et pour des conditions de vieillissement différentes nous montrent que la dureté, la résistance maximale à la traction et la limite d'élasticité augmentent toutes trois avec le temps et la température de vieillissement (OZBAYSAL *et al.*, 1994), (HERNY, 2006), (MURAYAMA *et al.*, 1999), (YRIEIX *et al.*, 1993), (GROBNER, 1973), (SORIANO-VARGAS *et al.*, 2010), (GONZÁLEZ *et al.*, 1997), (WENG *et al.*, 2004). Le comportement de l'allongement à rupture observé par E. HERNY pour un alliage 15-5PH vieilli à 290°C, 350°C et 400°C est quant à lui plus complexe (HERNY, 2006). Il commence en effet par diminuer, comme on pourrait s'y attendre étant donné que cette propriété évolue généralement à l'inverse de la dureté, puis pour des

vieillissements plus longs il augmente, sans toutefois retrouver des valeurs comparables avec celle de l'état non-vieilli (Figure I.8).

2.1.2. Résilience et température de transition ductile-fragile

L'étude des résultats de la littérature nous apprend également que, quels que soient les alliages considérés, le niveau de résilience dans le domaine ductile diminue pour des températures et durées de vieillissement croissantes (GROBNER, 1973), (RACK *et al.*, 1974), (YRIEIX *et al.*, 1993), (MURAYAMA *et al.*, 1999), (WENG *et al.*, 2004), (JUN *et al.*, 2005), (HERNY, 2006), (MEYER *et al.*, 2011). Cet effet va de pair avec une augmentation de la température de transition ductile-fragile. Ces deux observations nous confirment la fragilisation des aciers martensitiques, ferritiques et duplex lors d'un vieillissement thermique à des températures moyennes ; comportement qui a été longtemps désigné sous le nom de fragilisation à 475°C (GROBNER, 1973).

De plus, E. HERNY a établi, pour la nuance 15-5PH vieillie à 350°C, des corrélations empiriques liant les différentes évolutions de propriétés (HERNY, 2006):

$$\Delta TTDF = 2,3\Delta HV \quad (2)$$

$$\Delta R_{e_{0,2}} = 3\Delta HV \quad (3)$$

montrant ainsi que les incréments de dureté Vickers ΔHV , de température de transition ductile-fragile $\Delta TTDF$ et de limite d'élasticité $\Delta R_{e_{0,2}}$ au cours du vieillissement de la nuance d'acier 15-5PH à une température modérée sont tous liés (Figure I.9) et découlent des mêmes mécanismes d'évolution de la microstructure. Auparavant, B. Yrieix et M. Guttmann avaient établies des relations de la même forme pour 6 alliages proches de la nuance 15-5PH avec en plus une corrélation entre l'incrément de résilience dans le domaine ductile ΔRDD en daJ.cm^{-2} et l'incrément de dureté Vickers ΔHV valable pour tous les alliages étudiés (YRIEIX *et al.*, 1993):

$$\Delta RDD = -0,16\Delta HV \pm 2,5 \quad (4)$$

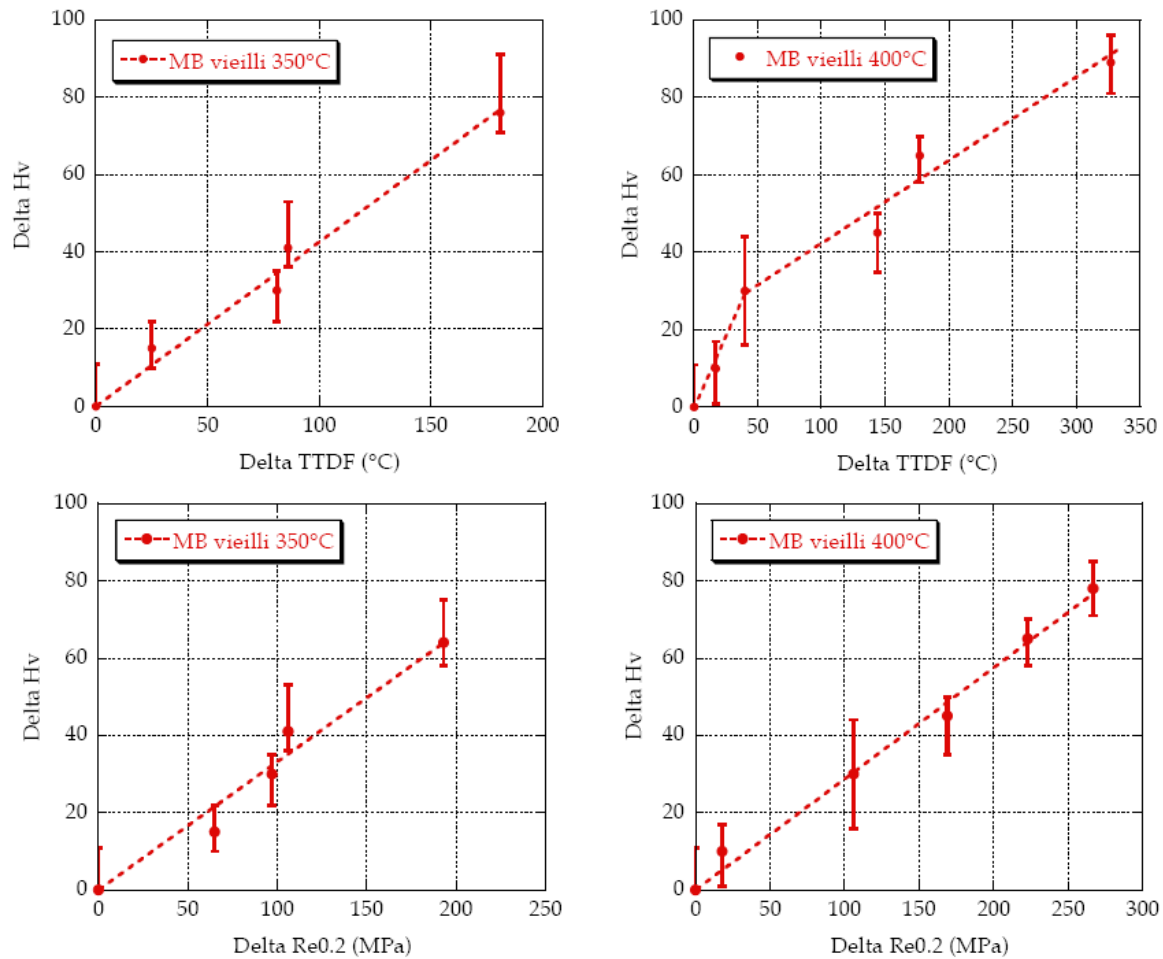


Figure I.9: Corrélations entre les incréments de dureté Vickers, de température de transition ductile-fragile et de limite d'élasticité (HERNY E., 2006)

2.2. Origine de ces évolutions

La plupart des études portant sur la fragilisation des aciers inoxydables martensitiques, ferritiques ou duplex attribuent quasi exclusivement ce comportement à la démixtion de la martensite ou de la ferrite, identiques d'un point de vue cristallographique (paragraphe 1.3.1). Cette démixtion, due à la présence d'une lacune de miscibilité dans le diagramme d'équilibre des phases du système binaire fer-chrome, peut se faire par deux voies : la germination et croissance de précipités de phase α' ou la décomposition spinodale. Ces deux mécanismes présentés plus en détails au paragraphe 3.1 mènent au même état final pour des temps de vieillissement très importants : une matrice α pauvre en chrome à l'intérieur de laquelle sont dispersés de fines particules de phase α' riches en chrome. La différence des paramètres de maille des zones riches en fer et de celles riches en chrome, même si elle est faible, est suffisante pour limiter le déplacement des dislocations et ainsi durcir et fragiliser l'alliage.

2.3. Autres évolutions de la microstructure

Cependant, la démixtion de la martensite et ferrite n'est pas la seule transformation de phase survenant lors du vieillissement thermique des aciers inoxydables. Cette démixtion est très souvent accompagnée de la précipitation d'un composé intermétallique riche en nickel et silicium appelé phase G lors de sa découverte en 1956 par Beattie et al. (BEATTIE *et al.*, 1956). Cette phase peut contenir une grande variété

d'éléments (SPIEGEL *et al.*, 1963), (YAN *et al.*, 2009), (SHURO *et al.*, 2012), (VITEK, 1987), (MATEO *et al.*, 1997), (LI *et al.*, 2014) et est généralement décrite comme étant un composé isostructural du composé défini $Ti_6Ni_{16}Si_7$. Cette formule donne la stœchiométrie du composé mais ne rend pas compte des nombreuses substitutions possibles rapportées dans la littérature ; pour plus de précisions on pourrait donner la formule de la phase G comme étant $(Ti, Mn, Cr)_6(Ni, Fe, Mo)_{16}(Si, Ge)_7$. La Figure I.10 représente la composition mesurée pour une phase G riche en nickel, silicium et manganèse.

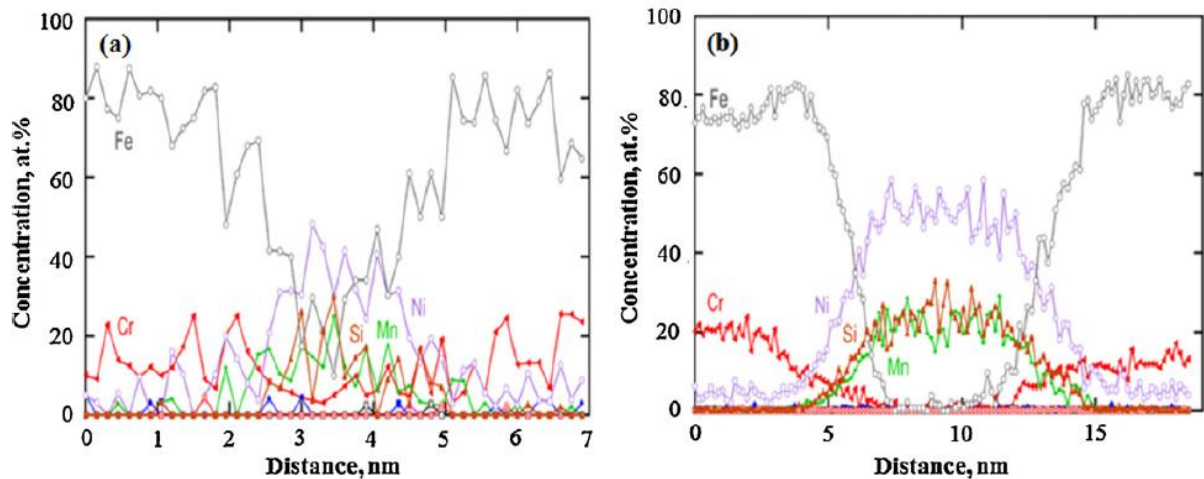


Figure I.10: Profils de composition à travers des précipités de phase G observés dans un alliage Fe-18,3Cr-8,5Ni-1Mn-0,6Si déformé par HPT puis traité thermiquement 10h et 500h à 400°C (SHURO *et al.*, 2012)

Cette phase est de structure cubique à faces centrées (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, Figure I.11) avec un paramètre de maille variant entre 10,9Å et 11,7Å selon la nature des atomes qui la composent (BEATTIE *et al.*, 1956), (SPIEGEL *et al.*, 1963), (VITEK, 1987), (MILLER *et al.*, 1990), (MATEO *et al.*, 1997), (YAN *et al.*, 2009), (HU *et al.*, 2011), (SHURO *et al.*, 2012), (LI *et al.*, 2014). Son paramètre de maille est donc environ égal à 4 fois celui de la matrice dans laquelle elle précipite avec une relation d'orientation cube sur cube (MATEO *et al.*, 1997), (Figure I.12). La formation de cette phase a été proposée comme pouvant être décrite en deux étapes (LI *et al.*, 2014). La première est l'enrichissement local de la matrice en nickel, silicium et autres éléments intermétalliques. Certains auteurs ont avancé que cette étape pourrait être étroitement liée au développement de la démixtion de la matrice par décomposition spinodale (DANOIX *et al.*, 1994), (MATEO *et al.*, 1997), (LI *et al.*, 2014). La seconde étape consiste en des réajustements locaux des positions atomiques, d'amplitudes inférieures aux distances interatomiques dans la matrice, à l'intérieur de ces clusters une fois que ceux-ci atteignent une composition critique. D'autre part, la germination de la phase G peut être de caractère hétérogène et/ou homogène. En effet, M.K. Miller et J. Bentley rapportent l'observation d'une distribution de tailles bimodale de phase G dans la ferrite d'aciers duplex résultant d'une germination hétérogène sur les dislocations suivie plus tard d'une germination homogène dans la matrice (MILLER *et al.*, 1990).

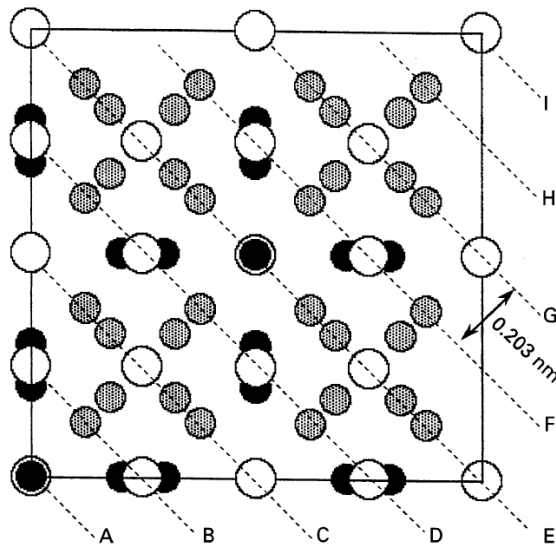


Figure I.11: Projection selon $\langle 100 \rangle$ des atomes composant une maille de phase G. Les atomes de nickel, silicium et titane sont respectivement représentés en gris, blanc et noir (MATEO *et al.*, 1997)

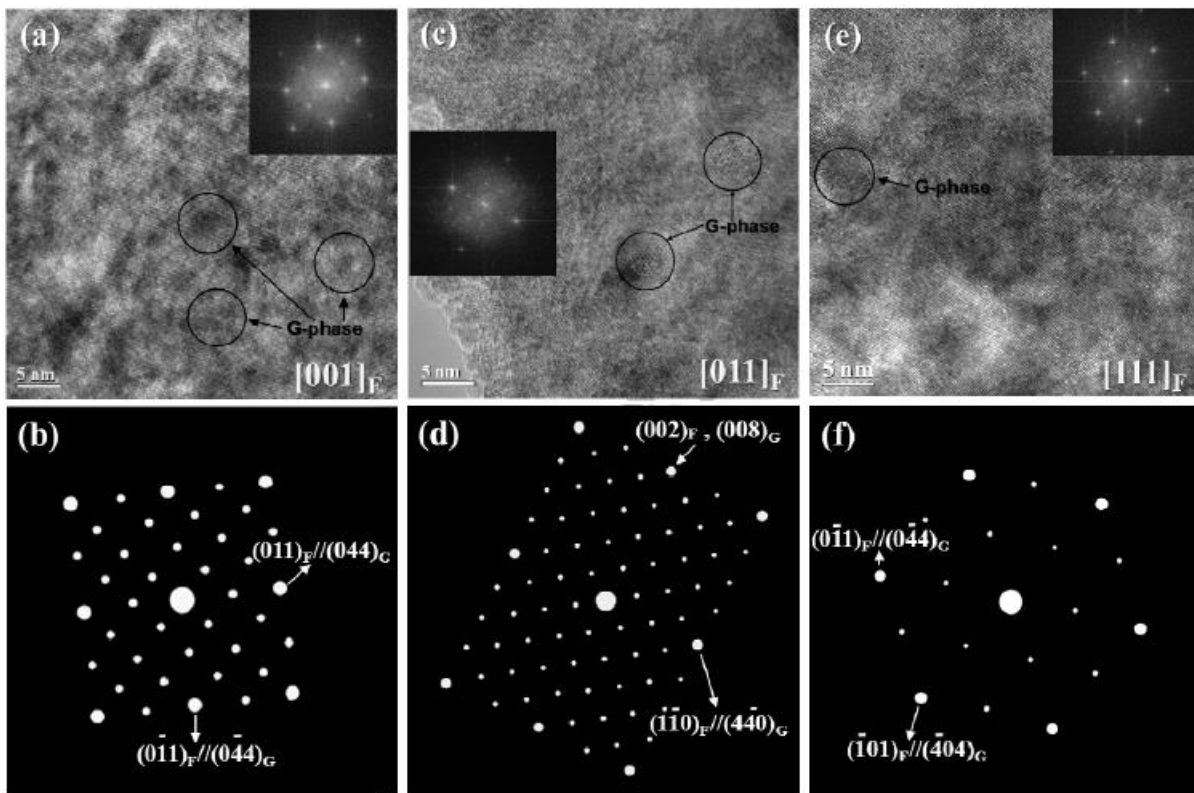


Figure I.12: Précipités de phase G observés dans un acier duplex Z3CN20-09M vieilli 20000h à 400°C en microscopie électronique en transmission haute résolution. Les images (b), (d) et (f) sont les FFT correspondantes aux images (a), (c) et (e) respectivement (Li *et al.*)

L'effet de cette précipitation sur le comportement mécanique du matériau n'est pas tranché (Lo *et al.*, 2009). Certains auteurs (YAMADA *et al.*, 2006), (SHURO *et al.*, 2012) rapportent qu'elle aurait un effet durcissant direct, même si certains nuancent cette opinion en précisant que cet effet est minoritaire devant celui de la démixtion de la matrice (MILLER *et al.*, 1990). D'autres (CHUNG *et al.*, 1987), (CHUNG, 1992), (GONZÁLEZ *et al.*, 1997), (PAREIGE *et al.*, 2011a) rapportent qu'elle aurait un effet indirect car sa

présence influence la démixtion de la matrice contrôlant les propriétés mécaniques. D'autres encore (LI *et al.*, 2013) n'ont pas constaté d'effet significatif de cette phase.

Dans le cas des aciers inoxydables à durcissement structural, certains auteurs évoquent aussi un possible complément de la précipitation du cuivre mais précisent qu'il ne peut pas justifier les modifications de propriétés mécaniques observées (ANTONY, 1963), (HERNY *et al.*, 2008).

3. La démixtion du système Fe-Cr

3.1. Lacune de miscibilité

La présence d'une lacune de miscibilité dans le système binaire fer-chrome a été établie pour la première fois par R.O. Williams et H.W. Praxton (WILLIAMS *et al.*, 1957). Cette lacune est située sous le domaine d'existence de la phase σ bien connue dans la communauté des aciers pour son caractère fragilisant (Figure I.13). Depuis cette découverte, de nombreuses études ont permis d'explorer le diagramme du système binaire fer-chrome permettant d'établir un peu mieux l'emplacement des solvus de cette lacune. W. Xiong et ses coauteurs proposent une compilation des données issues de ces études, fournissant ainsi une description relativement complète de la thermodynamique du système fer-chrome pour des températures supérieures à environ 450°C (XIONG *et al.*, 2010). Cette compilation est illustrée par le diagramme présenté en Figure I.14. Nous ne nous intéresserons par la suite, pour des raisons de clarté du discours, qu'aux cas d'alliages fer-chrome où le fer est l'élément majoritaire.

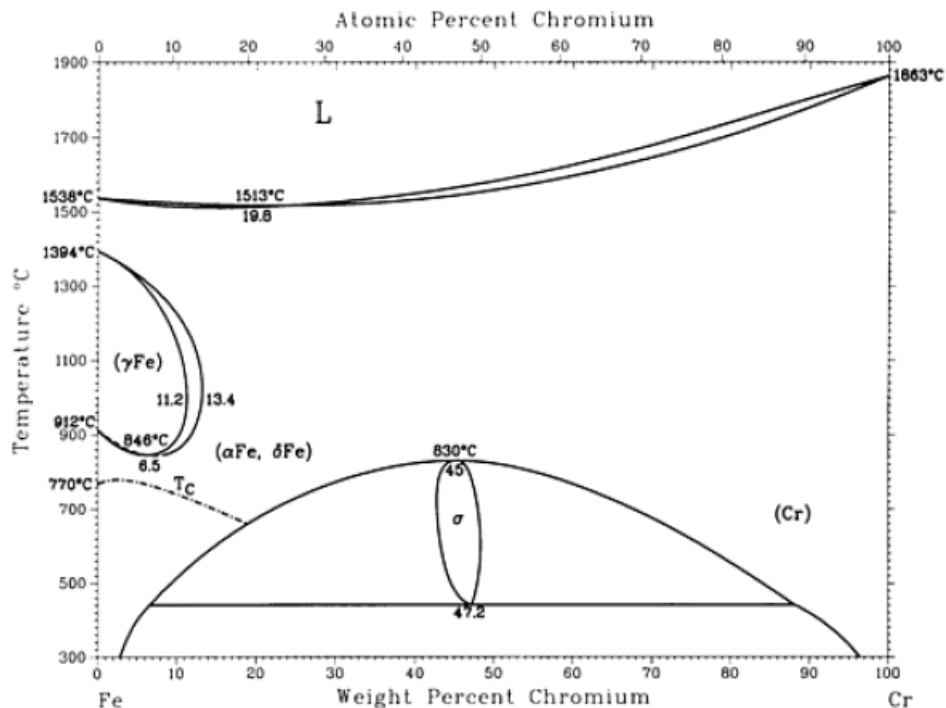


Figure I.13: Présence d'une lacune de miscibilité sous le domaine d'existence de la phase σ (OKAMOTO, 1992)

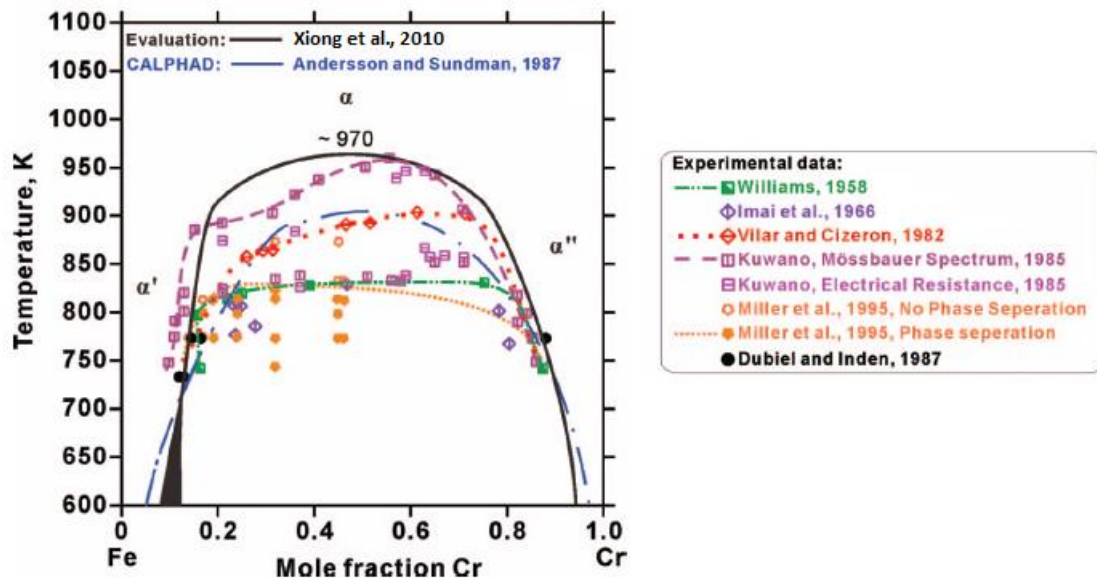


Figure I.14: Comparaisons des localisations du solvus de la lacune de miscibilité fer-chrome issues de données expérimentales et de modèles thermodynamiques (XIONG *et al.*, 2010)

3.2. Décomposition spinodale et germination-croissance

Les alliages réunissant des conditions de concentration et température les situant sous cette lacune de miscibilité vont subir une démixtion. La force motrice de cette transformation de phase menant d'une solution solide monophasée à un alliage biphasé $\alpha + \alpha'$, avec α la phase riche en fer et α' celle riche en chrome, est la différence d'énergie libre entre ces deux états du système. Toutefois, le mécanisme de transformation menant à cet état décomposé n'est pas le même suivant la concavité de la fonction d'énergie du système. En effet, la démixtion de la solution solide peut se faire suivant le mécanisme bien connu de germination et croissance ou bien par décomposition spinodale (Figure I.15). Les paragraphes qui suivent présentent quelques rappels concernant ces deux mécanismes ; pour une description plus détaillée le lecteur pourra se reporter aux chapitres écrits par R. Wagner, R Kampmann et P.W. Voorhees (WAGNER *et al.*, 2001) et K. Binder et P. Fratzl (BINDER *et al.*, 2001) dans *Phase Transformations in Materials* édité par G. Kostorz (KOSTORZ, 2001). Dans la suite, nous choisissons l'énergie libre de Helmholtz $F = U - TS$ pour décrire l'énergie du système.

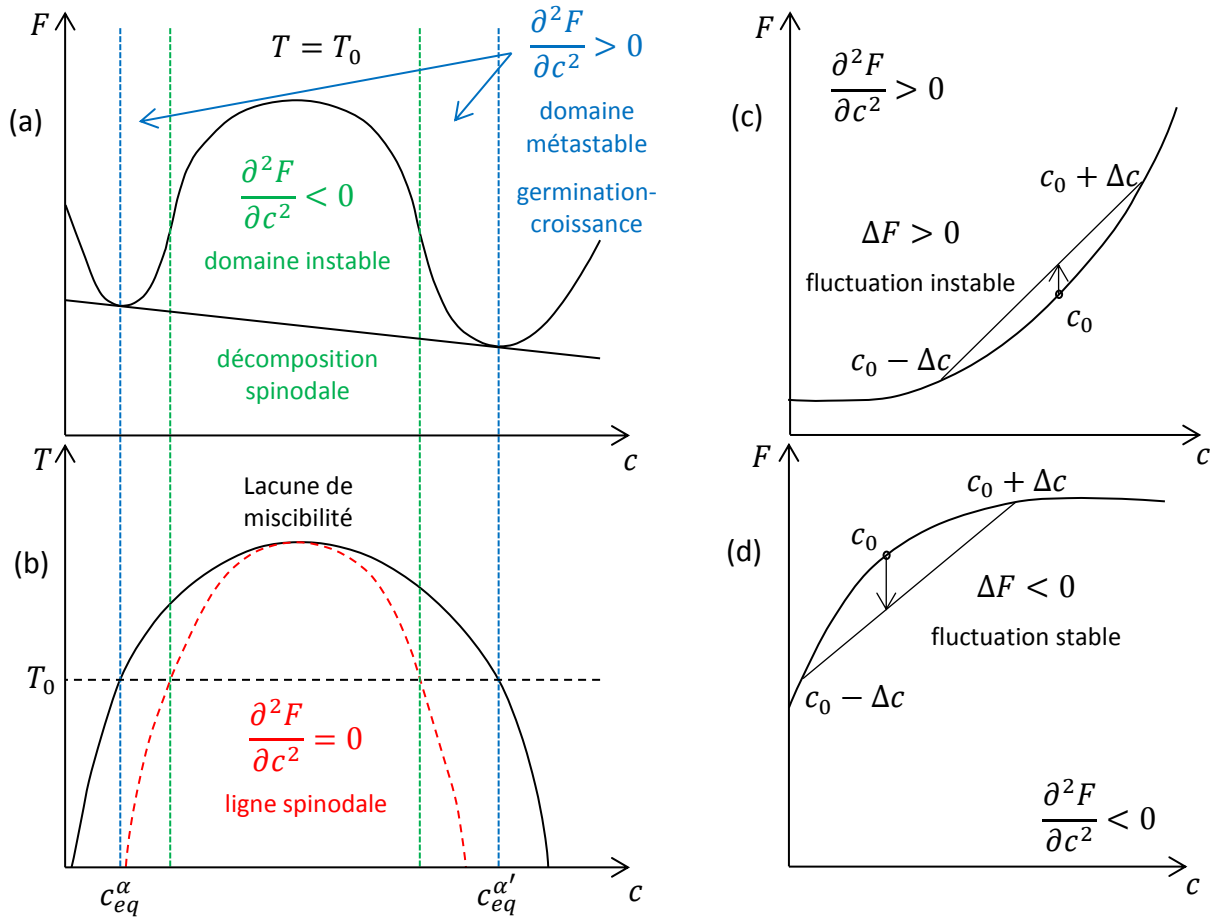


Figure I.15: Domaines de prédominance des mécanismes de décomposition spinodale et germination-croissance sous une lacune de miscibilité (b) en lien avec la courbure de la fonction d'énergie libre de Helmholtz à la température T_0 (a). Impact d'une fluctuation de composition sur l'énergie libre du système dans le domaine métastable (c) et instable (d).

3.2.1. Germination et croissance

Nous présentons dans ce paragraphe une description succincte du mécanisme de germination et croissance issue de la théorie classique de germination. Ce mécanisme est actif lorsque la fonction d'énergie libre de Helmholtz du système est convexe, c'est-à-dire dans le domaine qualifié de métastable de la lacune de miscibilité (Figure I.15). En effet, comme on peut le voir sur le schéma donné en Figure I.15c, lorsque $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} > 0$, une fluctuation de composition de faible amplitude n'est pas suffisante pour abaisser l'énergie libre du système. Selon la théorie classique, seuls des germes possédant une composition proche de la composition d'équilibre de la nouvelle phase seront stables. En plus de cette condition sur leur concentration, les germes qui apparaissent doivent également avoir une taille suffisamment importante pour ne pas aussitôt se redissoudre. Cette taille critique s'exprime en fonction de l'énergie libre volumique Δf_V gagnée par le système en faisant apparaître un germe et de l'énergie libre surfacique γ_s que coûte au système l'interface de ce germe avec la matrice. En supposant des germes sphériques, le rayon critique R_c des germes est :

$$R_c = \frac{2\gamma_s}{\Delta f_V} \quad (5)$$

Selon la théorie classique de la germination-croissance, les germes possèdent des interfaces abruptes avec la matrice dès leur apparition (Figure I.16). De plus, L'apparition des premiers germes n'est pas immédiate, le temps nécessaire à leur apparition est appelé temps d'incubation.

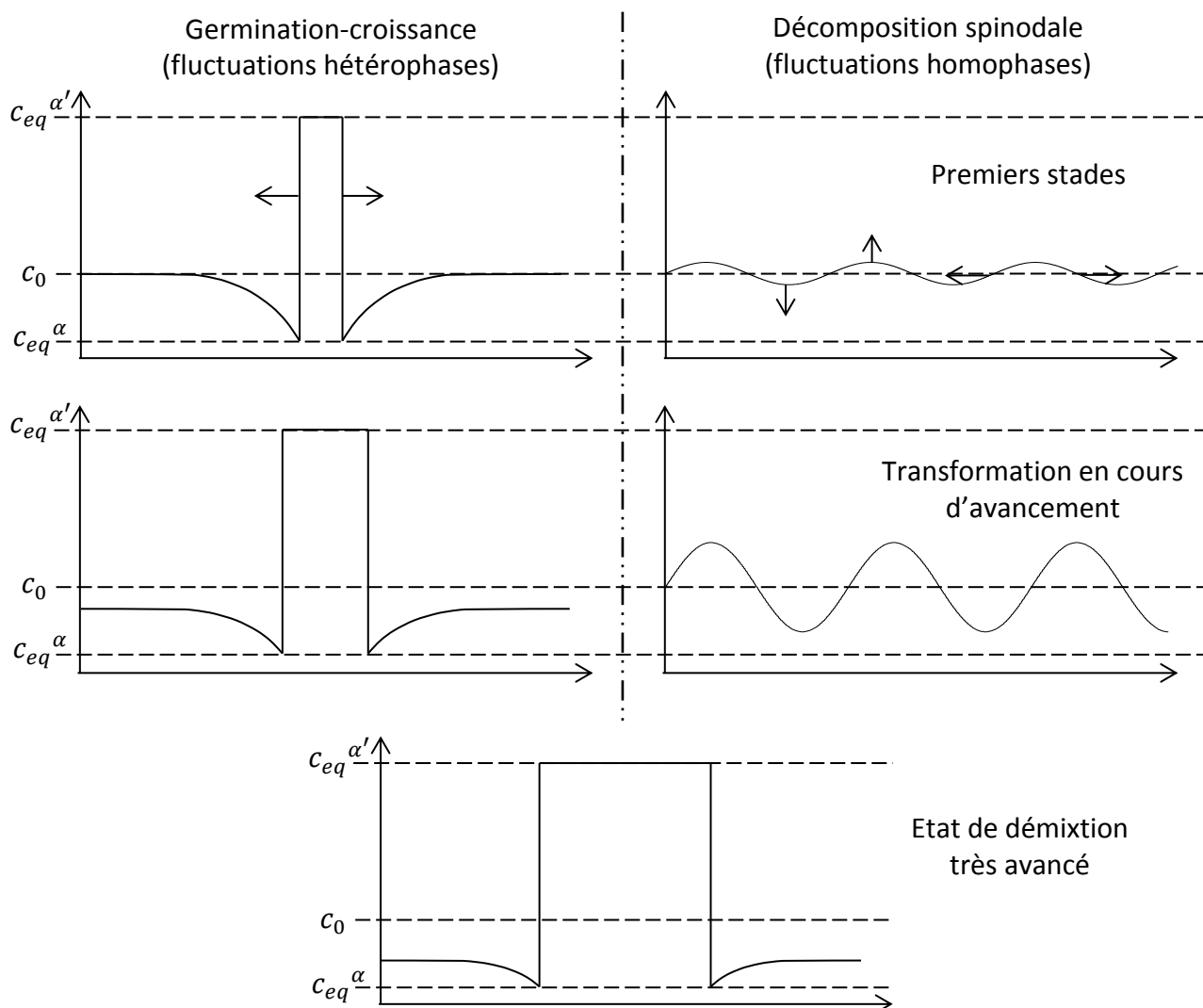


Figure I.16: Evolution d'un profil de composition 1D lors d'une démixtion par germination-croissance (à gauche) et par décomposition spinodale (à droite)

3.2.2. Décomposition spinodale

Le mécanisme de décomposition spinodale est quant à lui prédominant dans le domaine central de la lacune de miscibilité, qualifié de domaine instable, c'est-à-dire que la fonction d'énergie libre de Helmholtz y est concave (Figure I.15). Dans ce domaine où $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} < 0$, lorsqu'une fluctuation de composition de faible amplitude apparaît, elle abaisse l'énergie libre du système (Figure I.15d); elle est donc stable et va se développer afin de continuer à diminuer l'énergie.

Lors des premiers stades de la décomposition spinodale, il n'y a pas apparition d'une deuxième phase au sens thermodynamique du terme ; les fluctuations de composition

se développant sont parfois qualifiées d'homophases en opposition à celles apparaissant lors de la germination-croissance qui sont quant à elles qualifiées d'hétérophases (Figure I.16). Ceci dit, nous utiliserons tout de même les terminologies phase α pour désigner les zones riches en fer et phase α' pour désigner les zones riches en chrome et le terme de matrice désignera l'ensemble de ces zones $\alpha + \alpha'$.

Nous pouvons également faire remarquer que la cinétique de la décomposition spinodale des alliages industriels est influencée par la présence de solutés autres que le chrome. Par exemple, le nickel, présent dans de nombreux aciers inoxydables, est connu pour accélérer la décomposition spinodale et modifier la position de la lacune de miscibilité (en terme de concentration et de température) (CHUNG, 1992), (MILLER *et al.*, 1996).

3.2.3. Caractéristiques de la démixtion par décomposition spinodale

Les principales différences entre les deux mécanismes de démixtion sont que, au contraire de ce qu'il se passe pour la germination-croissance, dans le cas de la décomposition spinodale :

- les interfaces α/α' sont diffuses puisque la composition est continue dans la matrice
- au cours des premiers stades de décomposition α et α' n'ont pas leur composition d'équilibre mais des compositions proches de la composition moyenne lorsque que les fluctuations se développent, les compositions des zones α et α' , évoluent ensuite vers leurs compositions d'équilibre.
- il n'y a pas de temps d'incubation puisque des fluctuations se développent spontanément, avec une cinétique contrôlée par l'agitation thermique.

Une autre caractéristique de la démixtion par décomposition spinodale, tout du moins lors des premiers stades de décomposition, est l'interconnexion des différentes zones α' (percolation des domaines α'). Cette caractéristique peut permettre d'identifier qu'un mécanisme de décomposition spinodale est à l'œuvre avec toutefois une réserve ; elle peut disparaître plus ou moins rapidement au cours du vieillissement selon la teneur en chrome de l'alliage. Il existe en effet un seuil de dépercolation du réseau des domaines α' qui dépend de la fraction volumique de ces derniers. Le concept de fraction volumique est assez flou lorsque l'on parle de décomposition spinodale mais J.W. Cahn propose de définir la limite entre α et α' comme l'isoconcentration égale à la teneur moyenne de l'alliage en chrome. Il établit dans ces conditions que la dépercolation a lieu dès lors que la fraction volumique de phase α' est inférieure à environ 15% (CAHN, 1965).

3.3. Théories de la décomposition spinodale

Selon R. Wagner et ses coauteurs (WAGNER *et al.*, 2001), parmi les différentes théories rendant compte de la démixtion par décomposition spinodale, la plus connue des théories linéaires est due à J.W. Cahn et J.E. Hilliard (CAHN *et al.*, 1958), (CAHN, 1959), (CAHN, 1965) et la plus élaborée des théories non-linéaires est due à Langer, Bar-On et Miller (LANGER *et al.*, 1975). Nous présentons dans les paragraphes qui suivent les principaux éléments de ces deux théories ainsi que la modification apportée par Cook à la théorie linéaire de Cahn - Hilliard (COOK, 1970).

3.3.1. Théorie linéaire de Cahn – Hilliard (CH)

La première théorie linéaire rendant compte de la démixtion par décomposition spinodale a été développée par J.W. Cahn et J.E. Hilliard (CAHN *et al.*, 1958), (CAHN, 1959), (CAHN, 1965). Les bases de cette théorie ont été jetées en 1958 lorsque ces auteurs proposent de décomposer l'écriture de la densité d'énergie libre de Helmholtz f pour un système non-uniforme en la somme de deux termes dont le premier est la valeur de la fonction dans un système uniforme f_0 et le deuxième est un terme complémentaire rendant compte de la présence d'un gradient de composition $K(\nabla c)^2$.

$$f = f_0 + K(\nabla c)^2 + \dots \quad (6)$$

Compte-tenu de la faible différence de paramètre de maille entre α et α' , il est possible de négliger les effets de distorsions élastiques du réseau dues au faible misfit entre ces deux structures cristallines cohérentes. f_0 ne dépend alors que de la composition et pour de faibles fluctuations de composition (premiers stades de décomposition), nous pouvons écrire son développement limité autour de la composition moyenne de l'alliage c_0 :

$$f_0(c) = f_0(c_0) + (c - c_0) \frac{\partial f}{\partial c} + \frac{1}{2} (c - c_0)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + \dots \quad (7)$$

De plus, la conservation de la matière dans le système nous donne :

$$\int (c - c_0) dV = 0 \quad (8)$$

Et donc la différence d'énergie libre de Helmholtz du système induite par la démixtion est :

$$\Delta F = \int \left(\frac{1}{2} (c - c_0)^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) + K(\nabla c)^2 \right) dV \quad (9)$$

Supposons K positif comme le fait J.W. Cahn et des fluctuations de composition de la forme :

$$c = c_0 + A \cdot \cos(\beta x) \quad (10)$$

Nous pouvons alors établir que si $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} < 0$, les fluctuations de composition qui sont stables et pourront donc se développer sont telles que :

$$\beta \leq \sqrt{\frac{-\partial^2 f / \partial c^2}{2K}} = \beta_c \quad (11)$$

Où β_c désigne la longueur d'onde critique des fluctuations de composition.

La cinétique d'évolution lors des premiers stades de décomposition peut être déterminée en résolvant l'équation de la diffusion que l'on obtient avec :

- la définition de la mobilité du chrome M faisant intervenir \vec{j} le flux des atomes de chrome et $\vec{\nabla}(\mu_{Fe} - \mu_{Cr})$ le gradient de potentiel chimique:

$$\vec{j} = M \vec{\nabla}(\mu_{Fe} - \mu_{Cr}) \quad (12)$$

- l'expression de la différence de potentiel chimique $\mu_{Fe} - \mu_{Cr}$

$$\mu_{Fe} - \mu_{Cr} \cong 2K\nabla^2 c - \frac{\partial f}{\partial c} \quad (13)$$

- et l'équation de conservation

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (14)$$

En associant ces trois équations on obtient donc l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \nabla^2 c - 2MK\nabla^4 c \quad (15)$$

Dont la solution est de la forme :

$$c = c_0 + \exp(R(\beta)t) \cdot \cos(\vec{\beta} \cdot \vec{r}) \quad (16)$$

Avec le facteur amplificateur $R(\beta)$ dont le nombre d'onde β obéit à la condition (11)

$$R(\beta) = -M \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \beta^2 - 2MK\beta^4 \quad (17)$$

L'équation étant linéaire par rapport à c , toute combinaison linéaire de solutions est également solution et si en plus on considère que la fonction $R(\beta)$ présente un maximum R_m relativement étroit en $\beta_m = \beta_c / \sqrt{2}$, nous pouvons considérer qu'une fois

la décomposition bien établie dans le volume la composition peut être décrite comme la superposition d'ondes sinusoïdales de longueur d'onde unique correspondant au nombre d'onde β_m mais d'orientation, d'amplitude et de phase aléatoire.

Cette théorie offrant une solution relativement simple pour décrire la composition dans le système étudié a toutefois un domaine d'application assez limité. En effet, du fait que les termes d'ordre supérieurs à 2 ont été négligés, cette théorie n'est valable que dans le cas de fluctuations de faible amplitude et est donc restreinte à la description des premiers stades de décomposition.

3.3.2. Théorie linéaire modifiée : Cahn – Hilliard – Cook (CHC)

En 1970, H.E. Cook publie un article (Cook, 1970) dans lequel il fait remarquer que la théorie linéaire de Cahn – Hilliard, en plus de ne pas pouvoir rendre compte de ce qu'il se passe lorsque les amplitudes des fluctuations de composition deviennent importantes pour les raisons données au paragraphe précédent, n'est pas capable de décrire la composition dans le matériau pendant les tous premiers stades de décomposition. En effet, certaines incompatibilités entre ce que prédit la théorie et des mesures de diffusion des rayons X sont rapportées dans cet article. H.E. Cook nous y fait remarquer que si l'on considère l'expression du flux d'atomes de chrome (12) donnée par J.W. Cahn, lorsque l'équilibre est atteint après un temps très long, le flux est alors nul partout puisque l'on a égalité des potentiels chimiques. Cette équation impose donc un équilibre statique alors qu'il est connu que l'équilibre doit être dynamique (nombreux mouvements d'atomes mais dont la moyenne dans un grand volume est nulle). L'idée de H.E. Cook pour résoudre ce problème est d'ajouter au terme du produit de la mobilité M et du gradient de potentiel chimique $\vec{\nabla}(\mu_{Fe} - \mu_{Cr})$ un terme traduisant un mouvement brownien des atomes :

$$\vec{j} = M\vec{\nabla}(\mu_{Fe} - \mu_{Cr}) + \vec{J}_a \quad (18)$$

Ce flux \vec{J}_a est une contribution quasi-aléatoire au flux total \vec{j} qui est induite par l'agitation thermique, qu'il définit comme étant le gradient d'un champ scalaire de fluctuations aléatoires $g(\vec{r}, t)$. Cela est équivalent à ajouter à la force motrice "classique" que H.E. Cook qualifie alors de thermodynamique une force motrice W qu'il qualifie de thermique et qui est égale à :

$$W = \frac{k_B T}{\Omega c_0 (1 - c_0)} \quad (19)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et Ω le volume atomique.

3.3.3. Théorie non-linéaire de Langer – Bar-On – Miller (LBM)

Compte-tenu des approximations faites afin d'obtenir ces théories linéarisées de la décomposition spinodale, ces dernières ne sont applicables que pour des systèmes situés au centre du domaine instable (distribution de c symétrique autour de c_0) et pour les premiers stades de décomposition. Afin d'étendre ce domaine de validité, J.S. Langer, M. Bar-On et H.D. Miller proposent en 1975 une théorie non-linéaire prenant en compte les évolutions de l'énergie libre de Helmholtz du système d'ordre supérieurs à 2 (LANGER *et al.*, 1975). L'évolution de la décomposition par cette théorie est obtenue numériquement en passant notamment par l'évaluation du facteur de structure de la distribution de concentration recalculée à chaque itération. Une hypothèse simplificatrice importante utilisée par ces auteurs pour limiter les temps de calcul tout en rendant compte de la possible asymétrie de la distribution de composition f_d , est que cette distribution peut être modélisée par la somme de deux gaussiennes de même écart-type σ et d'amplitudes et de moyennes différentes a_1 , a_2 , μ_1 et μ_2 respectivement:

$$f_d(c) = \frac{a_1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(c - \mu_1)^2}{2\sigma^2}\right) + \frac{a_2}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(c - \mu_2)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (20)$$

3.4. Cinétique d'évolution de la décomposition spinodale : simulations versus expériences

En se basant sur ces théories, CH ou CHC pour les premiers stades de décomposition et LBM pour les décompositions plus avancées, des simulations numériques de l'évolution de la décomposition spinodale ont été confrontées à celles mesurées expérimentalement.

3.4.1. Simulation de l'évolution de la décomposition spinodale : modèle d'Ising et cinétique de Monte Carlo

Le formalisme utilisé par Ising pour décrire les ondes de spins dans les alliages ferromagnétiques peut être utilisé pour décrire les fluctuations de compositions se développant lors de la décomposition spinodale d'alliages binaires (BORTZ *et al.*, 1974). Tous les sites du modèle sont alors occupés par des atomes soit de chrome soit de fer qui peuvent diffuser par simple échange de position avec l'un de leur voisin. Des modèles un peu plus réalistes, prenant en compte la diffusion assistée par des lacunes, ont également été considérés plus tard (FRATZL *et al.*, 1994). Dans les deux cas, la

diffusion des atomes est régie par la méthode de Monte Carlo : une paire de voisins est choisie de manière aléatoire (deux atomes de nature différente dans le premier cas, un atome et une lacune dans le deuxième cas), la barrière d'énergie ΔE correspondant à l'échange de ces deux voisins est calculée et la probabilité que cet échange ait lieu est

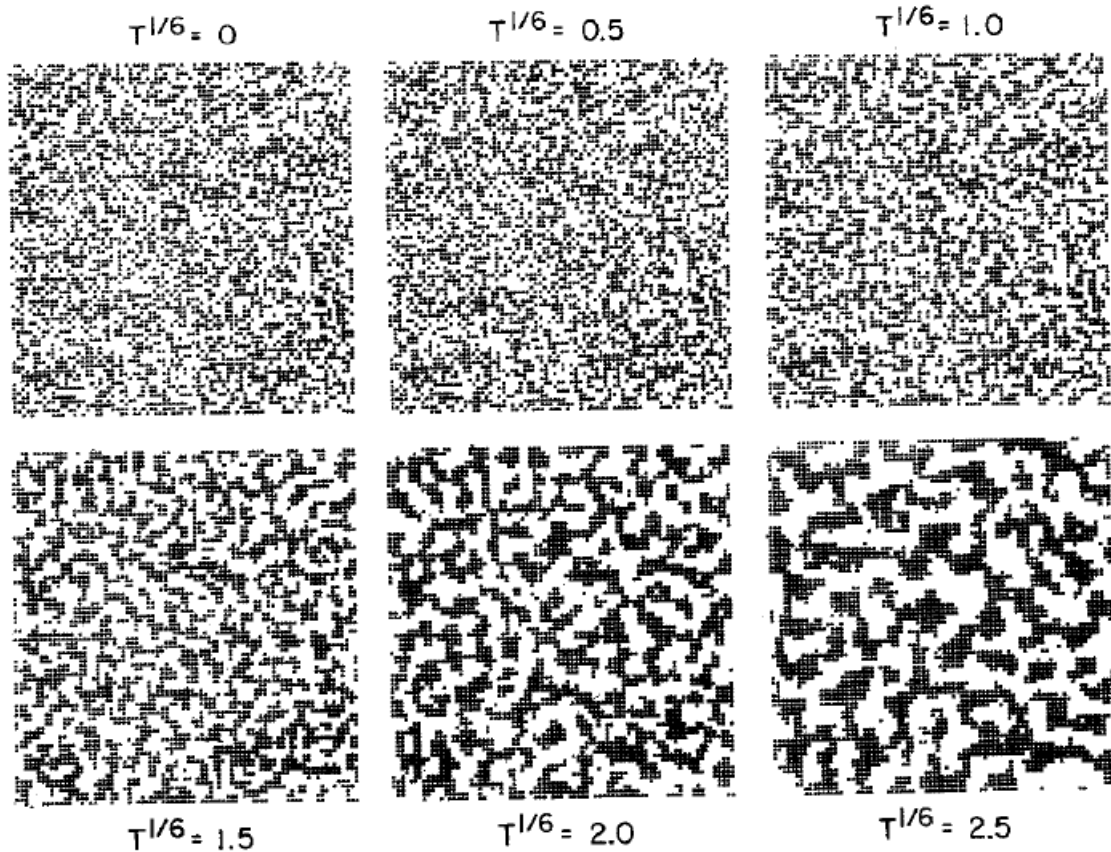


Figure 1.17: Structure obtenue après vieillissement à différents temps à une température correspondant à 1,7 fois l'énergie de liaison fer-chrome divisée par la constante de Boltzmann

alors proportionnelle à une exponentielle de Boltzmann de cette barrière d'énergie suite à quoi on passe à une autre paire de voisins choisie de manière aléatoire.

Certaines de ces études fournissent des images de la morphologie obtenue à différents stades de décompositions et pour différentes conditions de température et de concentration de l'alliage modèle. Dans la plupart des cas, les alliages modèles utilisés pour ces études correspondent au centre de la lacune de miscibilité (concentration en chrome d'environ 50%at) et dans ce cas la morphologie de la décomposition évolue rapidement vers une structure percolée de clusters non sphériques. P.A. Flinn décrit cette morphologie (Figure 1.17) comme ressemblant à un enchevêtrement d'algues (FLINN, 1974).

3.4.2. Comparaisons des cinétiques obtenues par simulations et par expériences

Les différentes théories de la décomposition spinodale décrivant l'évolution du facteur de structure de cette dernière, les études étudiant la décomposition par simulation de Monte Carlo s'intéressent elles aussi à l'évolution de ce facteur de structure qui peut être directement mesuré par une expérience de diffusion centrale. Un critère de comparaison des différentes évolutions mesurées pour le facteur de structure

est l'exposant a de la loi puissance décrivant la diminution de la norme du vecteur de diffusion prédominant q_m en fonction du temps illustrée en Figure I.18 (ELDER *et al.*, 1988):

$$q_m = q_{m0} \cdot t^{-a} \quad (21)$$

q_{m0} étant une constante. Cette grandeur q_m est inversement proportionnelle à la longueur caractéristique L des clusters formés dans l'espace réel, ce qui signifie que les longueurs caractéristiques mesurées lors d'expériences de sonde atomique tomographique obéissent au même type de loi puissance avec un exposant opposé.

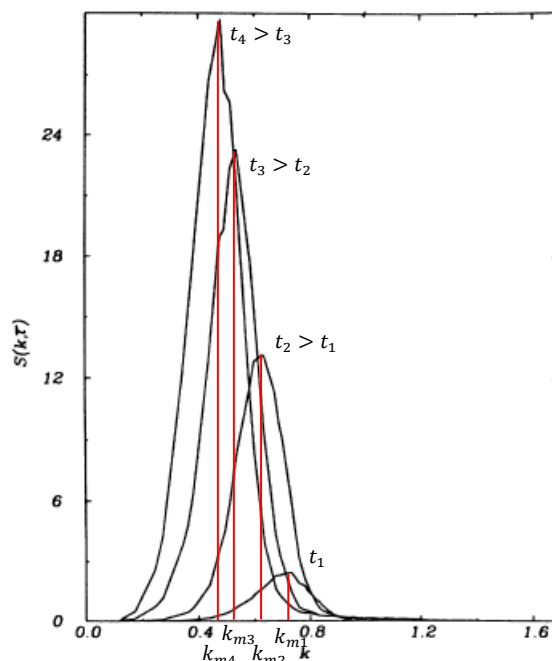


Figure I.18: Facteur de structure en fonction de la norme du vecteur de diffusion à quatre temps de vieillissement différents.

La valeur de cet exposant devrait être égale à $1/3$ lorsque, à un stade de décomposition avancé, la croissance des zones riches en chrome est gouvernée par la coalescence, phénomène décrit par M. Lifshitz, V.V. Slyozov et C. Wagner (LIFSHITZ *et al.*, 1961) (WAGNER, 1961). Nous constatons que les valeurs obtenues pour cet exposant par simulations de Monte Carlo ou lors d'expériences de diffusion aux petits angles ou de sonde atomique tomographique rapportées dans la littérature (Tableau I.2) sont très dispersées autour d'une valeur inférieure à cette valeur théorique de $1/3$. Selon C. Pareige et ses coauteurs (PAREIGE *et al.*, 2011b) l'exposant mesuré lors d'expériences ou de simulations de Monte Carlo est un exposant effectif a_{eff} obéissant à une loi du type :

$$a_{eff} = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{A}{L(t)} \right) \quad (22)$$

avec A une constante. Il tend donc vers une valeur asymptotique de $1/3$ correspondant à une croissance des zones riches en chrome gouvernée par la coalescence, mais si les derniers stades de vieillissement considérés ne sont pas suffisamment avancés, l'exposant effectif alors déterminé est inférieur à cette valeur asymptotique. Ceci est une explication possible à la forte dispersion observée des valeurs de cet exposant.

Référence	Type d'expérimentation	Valeur de l'exposant α
(FLINN, 1974)	MC	1/6
(RAO <i>et al.</i> , 1976)	MC	1/5
(LEBOWITZ <i>et al.</i> , 1982)	MC	0,19 – 0,25
(MAZENKO <i>et al.</i> , 1983)	MC	0,15 – 0,2
(GREST <i>et al.</i> , 1984)	MC	0,17
(LASALLE <i>et al.</i> , 1986)	SANS	0,12 – 0,2
(FURUSAKA <i>et al.</i> , 1986)	SANS	0,14 – 0,18
(HUSE, 1986)	MC	1/3
(MILCHEV <i>et al.</i> , 1988)	MC	0,16
(ROLAND <i>et al.</i> , 1988)	MC	0,338
(BLAVETTE <i>et al.</i> , 1990)	APT	0,2
(DANOIX <i>et al.</i> , 1992)	APT	0,18
(BLEY, 1992)	SANS	0,2
(FRATZL <i>et al.</i> , 1994)	MC	1/4 – 1/3
(HYDE <i>et al.</i> , 1995)	APT	0,21 – 0,30
(HYDE <i>et al.</i> , 1995)	MC	0,17 – 0,24
(UJIHARA <i>et al.</i> , 2000)	SANS	0 – 0,35
(PAREIGE <i>et al.</i> , 2011a)	APT	0,16
(PAREIGE <i>et al.</i> , 2011b)	MC	équation (22)

Tableau I.2: Valeurs de l'exposant α rapportées par diverses études de la décomposition spinodale.
MC = simulation par la méthode de Monte Carlo, SANS = expérience de diffusion des neutrons aux petits angles et
APT = expérience de sonde atomique tomographique.

Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre que la nuance d'acier 15-5PH est issue du développement des aciers à précipitation durcissante commencé il y a plus de 70 ans. Elle possède une microstructure complexe dont la conception lui assure une haute tenue mécanique alliée à une ductilité raisonnable. Toutefois, une utilisation des aciers inoxydables martensitiques, dont le 15-5PH fait partie, à des températures moyennes (250°C – 500°C) entraîne une évolution importante des propriétés mécaniques. Le principal responsable de ce vieillissement des aciers est la démixtion de la matrice cubique centrée riche en fer et chrome.

Nous avons également vu que la démixtion d'une solution solide de fer et chrome est due à la présence d'une lacune de miscibilité dans ce système binaire et que cette transformation de phase peut se faire soit par germination croissance soit par décomposition spinodale. Cette dernière consiste en l'apparition de fluctuations "homophases" de composition (interfaces diffuses) se développant en termes d'amplitude et d'étendue spatiale au cours de la transformation. Nous avons vu que l'absence de temps d'incubation et la percolation des domaines riches en chrome (au moins lors des premiers stades de décomposition) sont des caractéristiques importantes de ce type de démixtion. Nous avons pour finir rappelé les théories les plus connues rendant compte de ce type de transformation de phase.

- ANTONY K. C., 1963, Aging reactions in precipitation hardenable stainless steel, *J. Met.*, vol. 15, pages 922–927.
- BEATTIE H. J. & VERSNYDER F. L., 1956, A New Complex Phase in a High-Temperature Alloy, *Nature*, vol. 178, issue 4526, pages 208-209.
- BINDER K. & FRATZL P., 2001, Spinodal Decomposition in *Phase Transformations in Materials*, Editions Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- BLAVETTE D. & AUGER P., 1990, Fine scale investigation of some phenomena in metallic alloys by field ion microscopy and atom probe microanalysis, *Microsc. Microanal. Microstruct.*, vol. 1, issue 5-6, pages 481-492.
- BLEY F., 1992, Neutron small-angle scattering study of unmixing in Fe-Cr alloys, *Acta Metall. Mater.*, vol. 40, issue 7, pages 1505-1517.
- BORTZ A. B., KALOS M. H., LEBOWITZ J. L. & ZENDEJAS M. A., 1974, Time evolution of a quenched binary alloy: Computer simulation of a two-dimensional model system, *Phys. Rev. B*, vol. 10, issue 2, pages 535-541.
- J. BOURRAT & GOUX C., 1990, Aciers inoxydables durcis par précipitations in *Les aciers inoxydables*, Editions P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger.
- CAHN J. W., 1959, Free Energy of a Nonuniform System. II. Thermodynamic Basis, *J. Chem. Phys.*, vol. 30, issue 5, pages 1121-1124.
- CAHN J. W., 1965, Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems, *J. Chem. Phys.*, vol. 42, issue 1, pages 93-99.
- CAHN J. W. & HILLIARD J. E., 1958, Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *J. Chem. Phys.*, vol. 28, issue 2, pages 258-267.
- CHUNG H. M., 1992, Aging and life prediction of cast duplex stainless steel components, *Int. J. Press. Vessels Pip.*, vol. 50, issue 1–3, pages 179-213.
- CHUNG H. M. & CHOPRA O. K., 1987, Kinetics and mechanism of thermal aging embrittlement of duplex stainless steels, Editions Argonne National Lab., IL (USA).
- COOK H. E., 1970, Brownian motion in spinodal decomposition, *Acta Metall.*, vol. 18, issue 3, pages 297-306.
- DANOIX F., AUGER P. & BLAVETTE D., 1992, An atom-probe investigation of some correlated phase transformations in Cr, Ni, Mo containing supersaturated ferrites, *Surf. Sci.*, vol. 266, issue 1–3, pages 364-369.
- DANOIX F., AUGER P., CHAMBRELAND S. & BLAVETTE D., 1994, A 3D study of G-phase precipitation in spinodally decomposed α -ferrite by tomographic atom-probe analysis, *Microsc. Microanal. Microstruct.*, vol. 5, issue 2, pages 121-132.

- ELDER K. R., ROGERS T. M. & DESAI R. C., 1988, Early stages of spinodal decomposition for the Cahn-Hilliard-Cook model of phase separation, *Phys. Rev. B*, vol. 38, issue 7, pages 4725-4739.
- FLINN P. A., 1974, Monte Carlo calculation of phase separation in a two-dimensional Ising system, *J. Stat. Phys.*, vol. 10, issue 1, pages 89-97.
- FRATZL P. & PENROSE O., 1994, Kinetics of spinodal decomposition in the Ising model with vacancy diffusion, *Phys. Rev. B*, vol. 50, issue 5, pages 3477-3480.
- FURUSAKA M., ISHIKAWA Y., YAMAGUCHI S. & FUJINO Y., 1986, Phase Separation Process in FeCr Alloys Studied by Neutron Small Angle Scattering, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 55, pages 2253-2269.
- GONZÁLEZ J., GUTIÉRREZ-SOLANA F., SÁNCHEZ L. & SETIÉN J., 1997, Low-Temperature Aging Kinetics in Cast Duplex Stainless Steels: Experimental Characterization, *J. Test. Eval.*, vol. 25, issue 2, pages 154-162.
- GROBNER P. J., 1973, The 885° f (475° c) embrittlement of ferritic stainless steels, *Metall. Trans.*, vol. 4, issue 1, pages 251-260.
- LACOMBE P., 1994, *Le livre de l'acier*, Editions Paris, France, Royaume-Uni, Etats-Unis.
- HABIBI BAJGUIRANI H. R., 1993, *Contribution à l'étude des transformations structurales se développant dans l'alliage 15-5 PH, en particulier les mécanismes de précipitations durcissantes à base de Cu, par microscopie électronique en transmission et diffusion des rayons X aux petits angles. Relations avec les caractéristiques mécaniques.*, thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay
- HABIBI BAJGUIRANI H. R., 2002, The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5 PH stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 338, issue 1-2, pages 142-159.
- HABIBI-BAJGUIRANI H. R. & JENKINS M. L., 1996, High-resolution electron microscopy analysis of the structure of copper precipitates in a martensitic stainless steel of type PH 15-5, *Philos. Mag. Lett.*, vol. 73, issue 4, pages 155-162.
- HABIBI BAJGUIRANI H. R., SERVANT C. & CIZERON G., 1993, TEM investigation of precipitation phenomena occurring in PH 15-5 alloy, *Acta Metall. Mater.*, vol. 41, issue 5, pages 1613-1623.
- HERNY E., 2006, *Caractérisation mécanique et étude des mécanismes de vieillissement thermique et thermomécanique de l'acier inoxydable martensitique 15-5 PH, soudé par faisceau d'électrons*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse
- HERNY E., LOURS P., ANDRIEU E., CLOUE J. M. & LAGAIN P., 2008, Evolution of microstructure and impact-strength energy in thermally and thermomechanically aged 15-5 PH, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Mater. Des. Appl.*, vol. 222, issue 4, pages 299-304.

- HUSE D. A., 1986, Corrections to late-stage behavior in spinodal decomposition: Lifshitz-Slyozov scaling and Monte Carlo simulations, *Phys. Rev. B*, vol. 34, issue 11, pages 7845-7850.
- HU B., XU H., LIU S., DU Y., HE C., SHA C., ZHAO D. & PENG Y., 2011, Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Mn–Ni–Si system, *Calphad*, vol. 35, issue 3, pages 346-354.
- HYDE J. M., MILLER M. K., HETHERINGTON M. G., CEREZO A., SMITH G. D. W. & ELLIOTT C. M., 1995, Spinodal decomposition in Fe-Cr alloys: Experimental study at the atomic level and comparison with computer models—II. Development of domain size and composition amplitude, *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, issue 9, pages 3403-3413.
- ISHEIM D., GAGLIANO M. S., FINE M. E. & SEIDMAN D. N., 2006, Interfacial segregation at Cu-rich precipitates in a high-strength low-carbon steel studied on a sub-nanometer scale, *Acta Mater.*, vol. 54, issue 3, pages 841-849.
- JUN W., HONG Z., XIAO-YONG W., CONG L., SHAO-YU Q. & BAO-LUO Shen, 2005, The Effect of Long-Term Isothermal Aging on Dynamic Fracture Toughness of Type 17-4PH SS at 350°C, *Mater. Trans. JIM*, vol. 46, issue 4, pages 846-851.
- KOSTORZ G. (Éd.), 2001, *Phase Transformations in Materials*, Editions Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- KURDJUMOW G. & SACHS G., 1930, Über den Mechanismus der Stahlhärtung, *Z. Für Phys.*, vol. 64, issue 5-6, pages 325-343.
- LANGER J. S., BAR-ON M. & MILLER H. D., 1975, New computational method in the theory of spinodal decomposition, *Phys. Rev. A*, vol. 11, issue 4, pages 1417-1429.
- LASALLE J. C. & SCHWARTZ L. H., 1986, Further studies of spinodal decomposition in Fe-Cr, *Acta Metall.*, vol. 34, issue 6, pages 989-1000.
- LEBOWITZ J. L., MARRO J. & KALOS M. H., 1982, Dynamical scaling of structure function in quenched binary alloys, *Acta Metall.*, vol. 30, issue 1, pages 297-310.
- LIFSHITZ I. M. & SLYOZOV V. V., 1961, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, issue 1–2, pages 35-50.
- LI S., WANG Y., WANG X. & XUE F., 2014, G-phase precipitation in duplex stainless steels after long-term thermal aging: A high-resolution transmission electron microscopy study, *J. Nucl. Mater.*, vol. 452, issue 1-3, pages 382-388.
- LI S. L., ZHANG H. L., WANG Y. L., LI S. X., ZHENG K., XUE F. & WANG X. T., 2013, Annealing induced recovery of long-term thermal aging embrittlement in a duplex stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 564, pages 85-91.

- LO K. H., SHEK C. H. & LAI J. K. L., 2009, Recent developments in stainless steels, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 65, issue 4-6, pages 39-104.
- MAEDER G., 1975, *Transformations structurales d'un acier maraging 18%Ni + 9%Co + 5%Mo au cours de traitements thermiques en dessous et au-dessus de As, et de cycles thermiques cumulés.*, thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, centre d'Orsay
- MARUYAMA N., SUGIYAMA M., HARA T. & TAMEHIRO H., 1999, Precipitation and phase transformation of copper particles in low alloy ferritic and martensitic steels, *Mater. Trans. JIM*, vol. 40, issue 4, pages 268-277.
- MATEO A., LLANES L., ANGLADA M., REDJAIMIA A. & METAUER G., 1997, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *J. Mater. Sci.*, vol. 32, issue 17, pages 4533-4540.
- MAZENKO G. F. & VALLS O. T., 1983, Model Theory for Spinodal Decomposition, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, issue 22, pages 2044-2047.
- MEYER N., MANTEL M., GAUTHIER A. & BOURGIN C., 2011, Long term aging of various duplex stainless steels between 250 °C and 400 °C – relationship between toughness measurements and metallurgical parameters, *Metall. Res. Technol.*, vol. 108, issue 04, pages 213-223.
- MILCHEV A., HEERMANN D. W. & BINDER K., 1988, Monte-Carlo simulation of the Cahn-Hilliard model of spinodal decomposition, *Acta Metall.*, vol. 36, issue 2, pages 377-383.
- MILLER M. K. & BENTLEY J., 1990, APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 6, issue 3, pages 285-292.
- MILLER M. K. & RUSSELL K. F., 1996, Comparison of the rate of decomposition in Fe-45%Cr, Fe-45%Cr-5%Ni and duplex stainless steels, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 94-95, pages 398-402.
- MILLER M. K., WIRTH B. D. & ODETTE G. R., 2003, Precipitation in neutron-irradiated Fe-Cu and Fe-Cu-Mn model alloys: a comparison of APT and SANS data, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 353, issue 1-2, pages 133-139.
- MONZEN R., JENKINS M. L. & SUTTON A. P., 2000, The bcc-to-9R martensitic transformation of Cu precipitates and the relaxation process of elastic strains in an Fe-Cu alloy, *Philos. Mag. A*, vol. 80, issue 3, pages 711-723.
- MURAYAMA M., HONO K. & KATAYAMA Y., 1999, Microstructural evolution in a 17-4 PH stainless steel after aging at 400°C, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 30, issue 2, pages 345-353.

- NAKADA N., TSUCHIYAMA T., TAKAKI S. & MIYANO N., 2011, Temperature Dependence of Austenite Nucleation Behavior from Lath Martensite, *ISIJ Int.*, vol. 51, issue 2, pages 299-304.
- NAKAGAWA H., MIYAZAKI T. & YOKOTA H., 2000, Effects of aging temperature on the microstructure and mechanical properties of 1.8Cu-7.3Ni-15.9Cr-1.2Mo-low C, N martensitic precipitation hardening stainless steel (English), *J Mater Sci*, vol. 35, issue 9, pages 2245-2253.
- OSAMURA K., OKUDA H., ASANO K., FURUSAKA M., KISHIDA K., KUROSAWA F. & UEMORI R., 1994, SANS Study of Phase Decomposition in Fe-Cu Alloy with Ni and Mn Addition, *ISIJ Int.*, vol. 34, issue 4, pages 346-354.
- OTHEN P. J., JENKINS M. L. & SMITH G. D. W., 1994, High-resolution electron microscopy studies of the structure of Cu precipitates in α -Fe, *Philos. Mag. A*, vol. 70, issue 1, pages 1-24.
- OZBAYSAL K. & INAL O. T., 1994, Age-hardening kinetics and microstructure of PH 15–5 stainless steel after laser melting and solution treating, *J. Mater. Sci.*, vol. 29, issue 6, pages 1471-1480.
- PAREIGE C., NOVY S., SAILLET S. & PAREIGE P., 2011a, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years), *J. Nucl. Mater.*, vol. 411, issue 1–3, pages 90-96.
- PAREIGE C., ROUSSEL M., NOVY S., KUKSENKO V., OLSSON P., DOMAIN C. & PAREIGE P., 2011b, Kinetic study of phase transformation in a highly concentrated Fe–Cr alloy: Monte Carlo simulation versus experiments, *Acta Mater.*, vol. 59, issue 6, pages 2404-2411.
- RAABE D., SANDLÖBES S., MILLAN J., PONGE D., ASSADI H., HERBIG M. & CHOI P.-P., 2013, Segregation engineering enables nanoscale martensite to austenite phase transformation at grain boundaries: A pathway to ductile martensite, *Acta Mater.*, vol. 61, issue 16, pages 6132-6152.
- RACK H. J. & KALISH D., 1974, The strength, fracture toughness, and low cycle fatigue behavior of 17-4 PH stainless steel, *Metall. Trans.*, vol. 5, issue 7, pages 1595-1605.
- RAO M., KALOS M. H., LEBOWITZ J. L. & MARRO J., 1976, Time evolution of a quenched binary alloy. III. Computer simulation of a two-dimensional model system, *Phys. Rev. B*, vol. 13, issue 10, pages 4328-4335.
- RAVEZ R., 1985, The Development of High Strength Stainless Steels for the Aeronautical Industry. I. General Introduction., *Matér. Tech.*, vol. 73, issue 10, pages 619-621.

- ROLAND C. & GRANT M., 1988, Monte Carlo Renormalization-Group Study of the Late-Stage Dynamics of Spinodal Decomposition, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, issue 25, pages 2657-2660.
- SHURO I., KUO H. H., SASAKI T., HONO K., TODAKA Y. & UMEMOTO M., 2012, G-phase precipitation in austenitic stainless steel deformed by high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 552, pages 194-198.
- SORIANO-VARGAS O., AVILA-DAVILA E. O., LOPEZ-HIRATA V. M., CAYETANO-CASTRO N. & GONZALEZ-VELAZQUEZ J. L., 2010, Effect of spinodal decomposition on the mechanical behavior of Fe–Cr alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, issue 12, pages 2910-2914.
- SPIEGEL F. X., BARDOS D. & BECK P. A., 1963, Ternary G and E Silicides and Germanides of Transition Elements, *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 227, pages 575-579.
- UJIHARA T. & OSAMURA K., 2000, Kinetic analysis of spinodal decomposition process in Fe–Cr alloys by small angle neutron scattering, *Acta Mater.*, vol. 48, issue 7, pages 1629-1637.
- VITEK J. M., 1987, G-phase formation in aged type 308 stainless steel, *Metall. Trans. A*, vol. 18, issue 1, pages 154-156.
- WAGNER C., 1961, Theory of precipitate change by redissolution, *Z. Für Elektrochem.*, vol. 65, pages 581-591.
- WAGNER R., KAMPMANN R. & VOORHEES P. W., 2001, Homogeneous Second-Phase Precipitation in *Phase Transformations in Materials*, Editions Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- WEBER V., 2008, *Simulation numérique du procédé de refusion sous laitier électroconducteur*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy
- WENG K. L., CHEN H. R. & YANG J. R., 2004, The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 379, issue 1–2, pages 119-132.
- WILLIAMS R. O. & PRAXTON H. W., 1957, The nature of aging of binary iron chromium alloys around 500°C, *J. Iron Steel Inst.*, vol. 185, pages 358-374.
- WORRALL G. M., BUSWELL J. T., ENGLISH C. A., HETHERINGTON M. G. & SMITH G. D. W., 1987, A study of the precipitation of copper particles in a ferrite matrix, *J. Nucl. Mater.*, vol. 148, issue 1, pages 107-114.
- XIONG W., SELLEBY M., CHEN Q., ODQVIST J. & DU Y., 2010, Phase Equilibria and Thermodynamic Properties in the Fe-Cr System, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, issue 2, pages 125-152.

- YAMADA T., OKANO S. & KUWANO H., 2006, Mechanical property and microstructural change by thermal aging of SCS14A cast duplex stainless steel, *J. Nucl. Mater.*, vol. 350, issue 1, pages 47-55.
- YAN X., GRYSIV A., ROGL P., POMJAKUSHIN V. & XUE X., 2009, On the crystal structure of the Mn–Ni–Si G-phase, *J. Alloys Compd.*, vol. 469, issue 1–2, pages 152-155.
- YRIEIX B. & GUTTMANN M., 1993, Aging between 300 and 450°C of wrought martensitic 13–17 wt-%Cr stainless steels, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 9, issue 2, pages 125-137.

Chapitre II : Matériau et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous présenterons dans une première partie l'alliage utilisé et les traitements thermomécaniques qui lui ont été appliqués depuis son élaboration jusqu'à l'état de livraison ainsi que les traitements de vieillissement appliqués au cours de l'étude présentée dans ce manuscrit.

Les parties suivantes sont consacrées à la présentation des différentes techniques auxquelles nous avons eu recours afin de mener à bien notre étude. Les techniques telles que la diffusion centrale, la sonde atomique tomographique, la calorimétrie différentielle à balayage et la cartographie de phases et d'orientations en microscopie électronique à transmission nécessitent un traitement de données élaboré et/ou sont peu communes dans le domaine de la métallurgie. Elles sont donc présentées en premier et de manière plus détaillée que les techniques de diffraction des rayons X et de microdureté Vickers qui sont plus communes dans notre domaine et font donc l'objet d'une présentation plus succincte.

1. Matériau étudié et traitements thermomécaniques

1.1. Elaboration et composition

L'acier 15-5PH ou encore X15U5W (X5CrNiCu15-5) étudié est produit par la société Aubert&Duval. Cet acier martensitique inoxydable à durcissement structural est élaboré par refusion d'électrode consommable sous laitier puis forgé sous la forme d'un produit long de section $140 \times 60 \text{ mm}^2$. Tous les échantillons examinés dans cette étude sont issus d'une même coulée dont la composition est donnée dans le Tableau II.1.

	Cr	Ni	Cu	Mn	Si	Mo	Nb	C	P	S	Fe
%wt	14,87	4,93	2,99	0,8	0,38	0,27	0,21	0,025	0,019	<0,002	bal.
%at	15,85	4,65	2,61	0,81	0,75	0,16	0,13	0,115	0,034	<0,004	bal.

Tableau II.1: Composition de la coulée d'acier 15-5PH utilisée au cours de cette étude.

1.2. Traitements thermiques

A la suite du forgeage de la barre, un traitement thermique de remise en solution à 1040°C est appliqué ; le matériau est alors totalement austénitique. Ce traitement est suivi d'une trempe à l'air soufflé pendant laquelle se produit la transformation martensitique. Après quoi les pièces sont enfournées "four chaud" à 505°C dans un four où elles subissent un revenu d'environ 5 heures arrêté à l'air, ce qui permet une restauration partielle de la martensite en même temps que la précipitation de la quasi-totalité du cuivre contenu dans l'alliage lui conférant un R_m supérieur à 1200 MPa . Le traitement thermomécanique complet depuis la refusion jusqu'au produit livré est schématisé en Figure II.1.

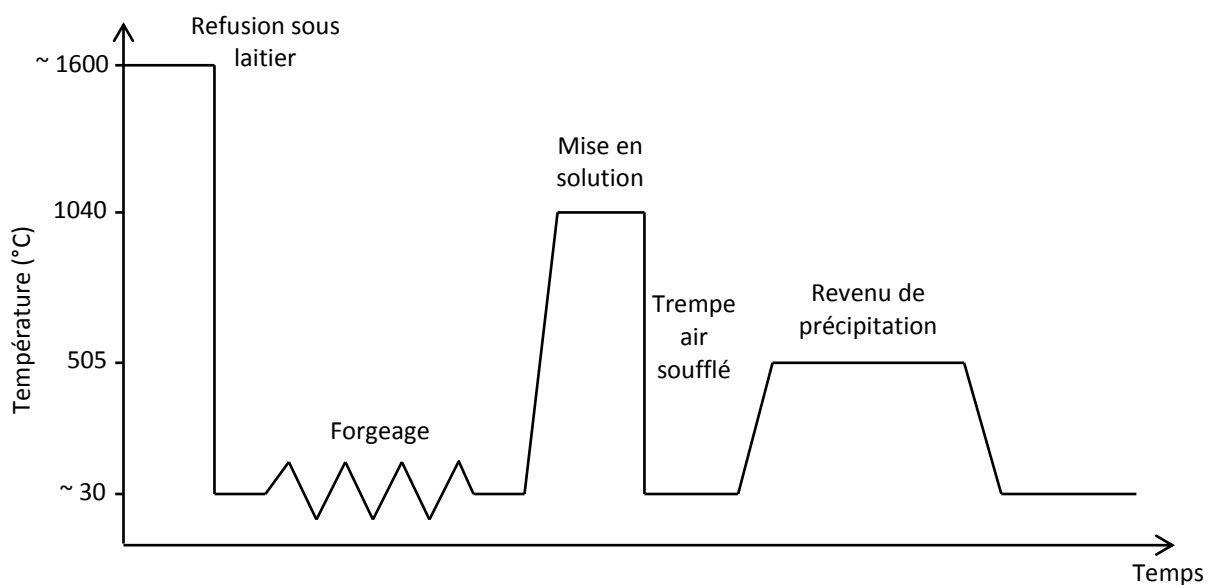


Figure II.1: Schéma du traitement thermomécanique appliqué au matériau avant réception

1.3. Caractérisation de la microstructure de l'état non-vieilli par microscopie optique

La microstructure de l'acier livré après le traitement de précipitation est observée en microscopie optique après une attaque électrochimique utilisant une solution d'acide fluorhydrique diluée (15% en volume dans de l'eau distillée) sous 15V avec une contre-électrode du même matériau pendant 15 secondes. Ces observations mettent en évidence une microstructure composée d'anciens grains austénitiques équiaxes formés lors de la mise en solution (Figure II.2 à gauche). Ils possèdent une large distribution de taille, dont la taille moyenne mesurée par la méthode des interceptes est d'environ 25 μ m. Ces grains sont constitués de plusieurs familles de lattes de martensite revenue ; la longueur des lattes est la taille des grains et leur largeur moyenne est de 1 à quelques microns (Figure II.2 à droite). Les grains contiennent également des carbures de niobium qui sont des précipités sphériques d'environ 300nm de diamètre dont la présence a pour but d'appauvrir la matrice en carbone pour éviter une précipitation ultérieure de carbures de chrome ce qui diminuerait la résistance à la corrosion de l'alliage.

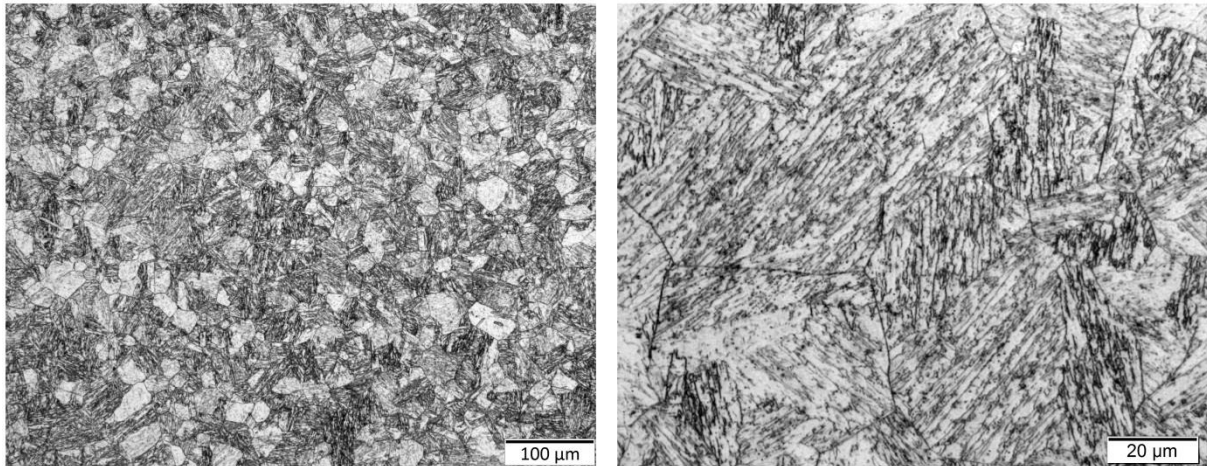


Figure II.2: Micrographies optiques de l'alliage à l'état non-vieilli

1.4. Vieillissements thermiques et thermomécaniques

1.4.1. Vieillissements thermiques

Pour la présente étude, il a été décidé de s'intéresser aux cinétiques d'évolution de la microstructure à différentes températures dans une plage plus large que les températures vues par le matériau en utilisation. Nous avons donc choisi 6 températures différentes pour les vieillissements thermiques, qui sont 290°C, 325°C, 350°C, 370°C, 400°C et 420°C, et pour chacune de ces températures, différents temps permettant une caractérisation ex-situ par plusieurs techniques des cinétiques d'évolutions de la microstructure. Les différents couples temps et températures de vieillissement obtenus sont récapitulés dans le Tableau II.2. Pour des raisons pratiques et étant donné le nombre de températures différentes et la longue durée des vieillissements, dans le cadre du projet PREVISIA, les vieillissements ont été partagés entre 2 laboratoires partenaires du projet: ceux à 290°C, 350°C et 370°C ont été réalisés par le CIRIMAT à Toulouse et ceux à 325°C, 400°C et 420°C ont été réalisés au SIMAP à Grenoble.

Temps (h)		1	2	3	5	6	10	20	25	50	100	150	175
Températures (°C)	325°C						X	X		X	X		X
	400°C			X		X	X		X	X	X	X	
	420°C	X	X		X		X		X	X	X		X

Temps (h)		225	300	335	500	750	1000	1500	1942	2250	3350	5000	6250
Températures (°C)	290°C				X		X	X	X		X	X	X
	325°C		X		X	X	X	X		X	X	X	X
	350°C				X		X	X	X		X	X	X
	370°C				X		X	X	X		X	X	
	400°C	X		X	X	X	X	X		X	X	X	
	420°C		X		X								

Temps (h)		7500	8750	9332	10000	11250	11491	12330	13750	15000
Températures (°C)	290°C	X		X	X		X	X	X	X
	325°C	X	X		X	X		X	X	X
	350°C	X		X	X		X	X	X	X

Tableau II.2: Matrice des vieillissements thermiques réalisés conjointement aux laboratoires CIRIMAT et SIMAP

Les vieillissements jusqu'à 370°C compris ont été réalisés dans trois étuves LHT600 et une étuve LHT500 (Carbolite) sur des blocs d'acier parallélépipédiques de dimensions 10x40x40mm³ qui ont ensuite été découpés pour fournir les échantillons nécessaires aux différentes techniques de caractérisation utilisées. Ces étuves dont la température a été mesurée par un thermocouple externe, possèdent une grande zone homogène en température (température de consigne $\pm 2^\circ\text{C}$ dans la quasi-totalité de l'étuve, Figure II.3) et une grande stabilité dans le temps de la température (température de consigne $\pm 2^\circ\text{C}$, Figure II.4).

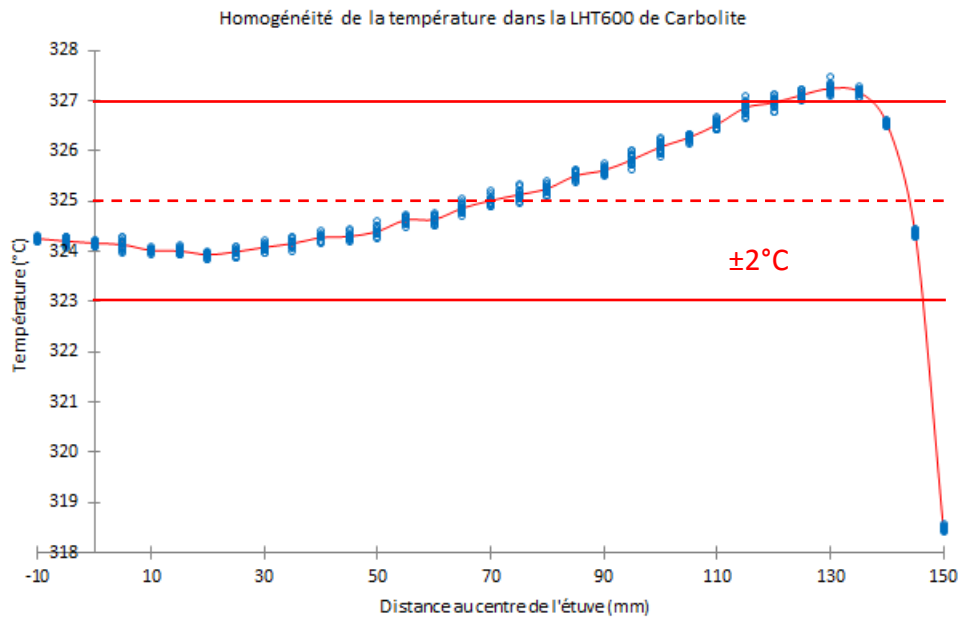


Figure II.3: Homogénéité de la température dans l'étuve utilisée pour le traitement à 325°C (température de consigne)

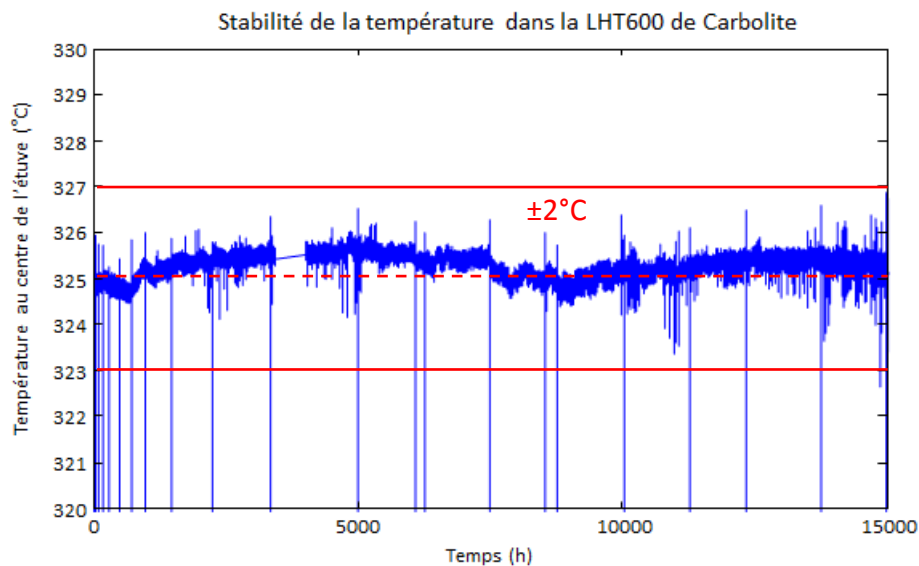


Figure II.4: Stabilité dans le temps de la température au centre de l'étuve utilisée pour le traitement à 325°C (les températures inférieures à 320°C correspondent aux ouvertures de l'étuve)

Les vieillissements plus courts à 400°C et 420°C ont été réalisés dans un four tubulaire RS 80/750/11 (Nabertherm) sur des blocs parallélépipédiques de dimensions plus petites, $10 \times 10 \times 25 \text{ mm}^3$, de manière à ce que tous les échantillons puissent être placés dans la zone homogène en température du four. Malgré une plus petite zone homogène (Figure II.5) que dans le cas de l'étuve, le four tubulaire utilisé présente une stabilité dans le temps de la température tout à fait satisfaisante (température de consigne $\pm 2^{\circ}\text{C}$, Figure II.6).

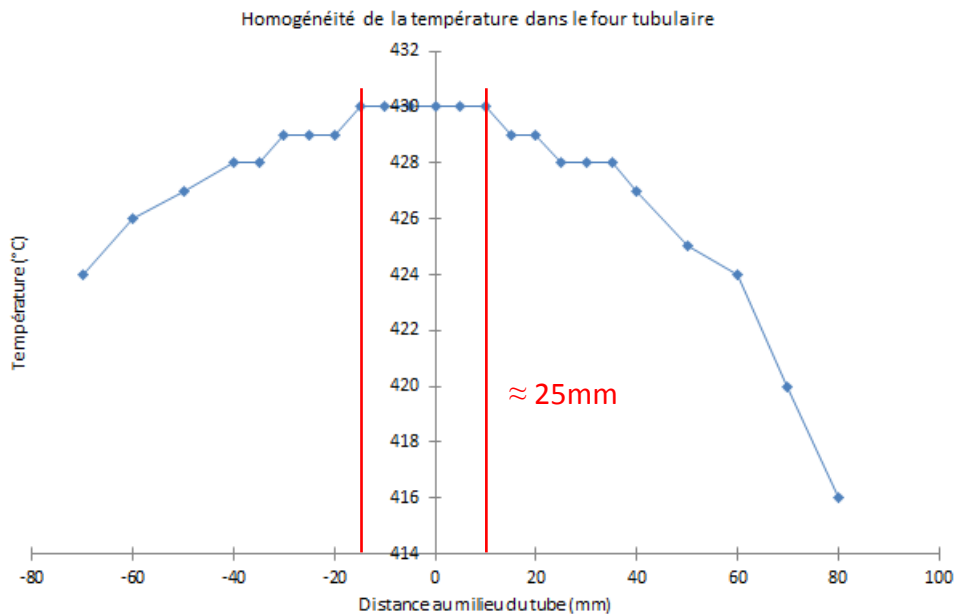


Figure II.5: Homogénéité de la température le long de l'axe du four tubulaire utilisé pour les traitements à 400°C et 420°C (ici température de consigne de 430°C)

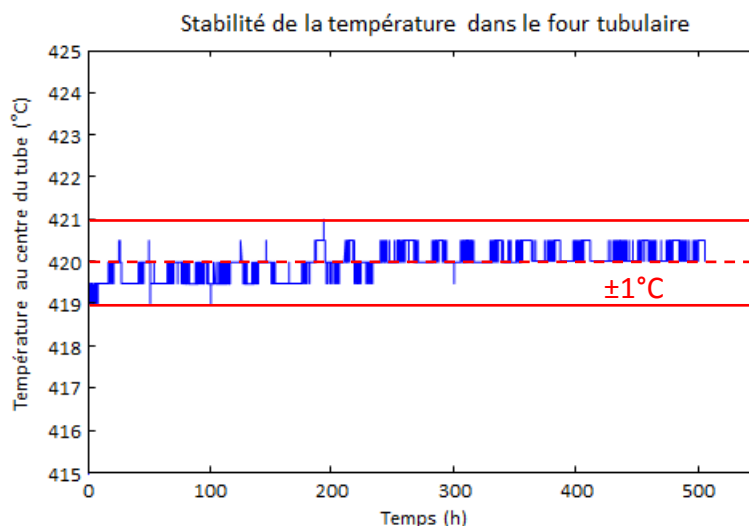


Figure II.6: Stabilité dans le temps de la température au centre du four tubulaire lors du traitement de vieillissement à 420°C

1.4.2. Vieillissements thermomécaniques

Afin d'étudier l'influence de l'application d'une contrainte lors du vieillissement sur l'évolution de la microstructure, des éprouvettes ont été montées sur des machines de traction embarquées (Figure II.7) avant d'être placées dans les étuves. Ces vieillissements ont été réalisés par Jonathan Hugues au CIRIMAT à Toulouse en raison de leur expérience préexistante de ce type de vieillissements, ce procédé ayant déjà été utilisé lors de la thèse de E. HERNY, (HERNY, 2006). Les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes de traction multi-sections (Figure II.7) permettant pour la même force appliquée d'avoir des morceaux de matière de la même éprouvette vieillis à des contraintes différentes (de 45% à 95% de la limite d'élasticité du matériau).

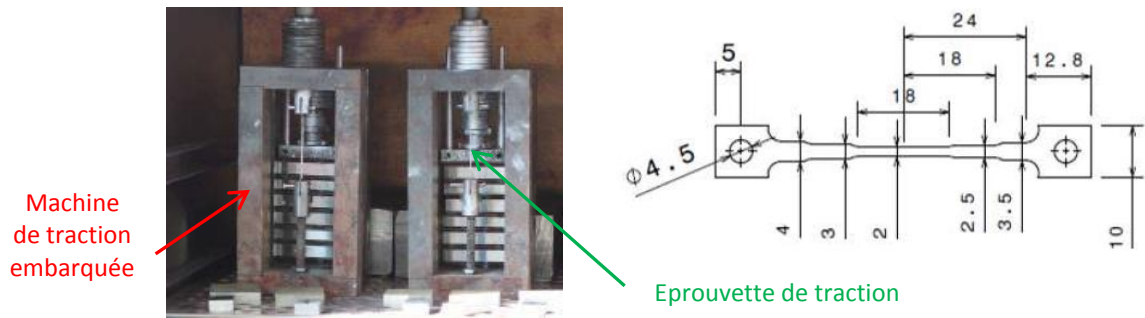


Figure II.7: Photographie de deux machines de traction embarquées placées dans une étuve (image de gauche) sur lesquelles ont été montées des éprouvettes de traction multi-sections (schéma de droite). Les deux images ont été fournies par Jonathan Hugues du CIRIMAT (Toulouse).

2. Les techniques de diffusion centrale

2.1. Principe

Les techniques de diffusion centrale ou diffusion aux petits angles, que ce soit des neutrons ou des rayons X, permettent d'observer dans l'espace réciproque les inhomogénéités de la matière à des échelles allant de quelques angströms à quelques centaines d'angströms. Ces longueurs correspondent à des angles bien plus petits que ceux que l'on explore habituellement en diffraction ; on s'intéresse alors non pas aux taches de diffraction mais aux variations d'intensité autour du faisceau transmis. Ces techniques sont peu sensibles aux dislocations ce qui se révèle particulièrement utile pour l'observation de précipités et de fluctuations de composition de type décomposition spinodale dans des alliages à microstructure complexe comme c'est le cas ici avec notre acier martensitique.

2.1.1. Eléments de théorie "classique"

Les considérations suivantes concernant la théorie de la diffusion centrale ont été puisées dans l'ouvrage *Small Angle X-ray Scattering* de O. Glatter et O. Kratky et notamment dans le chapitre *General Theory* de G. Porod (POROD, 1982).

Une onde incidente (rayon X ou neutron) est diffusée par chaque objet diffusant (électron pour les rayons X, noyau atomique et moment magnétique atomique pour les neutrons) contenu dans l'échantillon. Toutes ces ondes diffusées interférant entre elles, il est ici utile d'introduire le vecteur de diffusion \vec{q} intervenant dans l'expression de la phase φ de l'onde diffusée par un diffuseur situé à \vec{r} d'un point arbitraire de référence.

$$\|\vec{q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (1)$$

$$\varphi = \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (2)$$

Si l'on introduit également $\rho(\vec{r})$ qui est la densité de longueurs de diffusion, alors l'amplitude des ondes diffusées est la transformée de Fourier de la distribution de cette densité dans le volume analysé :

$$A(\vec{q}) = \iiint_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dV \quad (3)$$

Nous introduisons à présent l'autocorrélation de la densité longueurs de diffusion $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ et la fonction de corrélation $\gamma(\vec{r})$ pour laquelle on considère l'hypothèse simplificatrice :

(1) Il n'y a pas d'ordre à très longue distance.

$$\tilde{\rho}^2(\vec{r}) = \iiint_V \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)dV \text{ avec } \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (4)$$

$$\gamma(\vec{r}) = \tilde{\rho}^2(\vec{r})/V - \bar{\rho}^2(\vec{r}) \quad (5)$$

où V est le volume analysé.

Considérons une deuxième hypothèse simplificatrice :

(2) L'échantillon est considéré statistiquement isotrope.

$$\gamma(r) = \gamma(\vec{r}) \text{ et } I(q) = I(\vec{q}) \quad (6)$$

On peut alors écrire l'intensité diffusée normalisée (volume analysé unitaire) sous la forme :

$$I(q) = \frac{A(q)A^*(q)}{V} = \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin(q \cdot r)}{q \cdot r} dr \quad (7)$$

Cette expression de l'intensité diffusée fait intervenir la fonction de corrélation qui décrit la manière dont les atomes sont arrangés relativement les uns par rapport aux autres.

2.1.2. Correction des données brutes

Afin d'obtenir l'intensité diffusée par un échantillon en fonction de la norme du vecteur de diffusion, certaines étapes de correction des données sont nécessaires de manière à s'affranchir de l'influence de l'environnement des échantillons et des défauts du détecteur utilisé.

Défauts du détecteur, temps de comptage, intensité incidente

Il est tout d'abord nécessaire de corriger nos mesures des effets dus aux imperfections du détecteur 2D utilisé : mesure non-nulle de chaque pixel en l'absence de faisceau (dark), différence d'efficacité de chaque pixel (flat) et distorsion de l'image enregistrée (grille). Cette correction des données a été faite pour la diffusion des rayons X par l'intermédiaire du programme `bm2img` développé par J.F. Berar de la ligne de lumière BM02 du European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) et pour la diffusion des neutrons par l'intermédiaire du programme `GRASANSP` développé par C. Dewhurst de l'Institut Laue Langevin (ILL). Afin de pouvoir comparer entre eux les résultats des différents échantillons, nous divisons nos mesures par une valeur proportionnelle au temps de comptage et à l'intensité incidente donnée par un moniteur placé en amont des échantillons.

Bruit de fond

Afin de corriger nos mesures de l'influence du bruit de fond, nous enregistrons une image sans placer d'échantillon dans le faisceau, l'environnement échantillon restant inchangé. L'intensité ainsi obtenue une fois corrigée I_{bdf}^* et multipliée par la

transmission de l'échantillon tr , est soustraite à l'intensité corrigée à l'étape précédente I^* :

$$I_{corr} = I^* - tr \cdot I_{bdf}^* \quad (8)$$

Nous obtenons ainsi l'intensité corrigée I_{corr} qu'il va maintenant falloir normaliser.

La transmission de chaque échantillon est mesurée en faisant le rapport de l'intensité du faisceau transmis avec et sans échantillon, $I_{tr,ech}$ et $I_{tr,bdf}$ respectivement, que multiplie le rapport inverse des valeurs monitorant l'intensité incidente, $P_{0,ech}$ et $P_{0,bdf}$ respectivement :

$$tr = \frac{I_{tr,ech} P_{0,bdf}}{I_{tr,bdf} P_{0,ech}} \quad (9)$$

Dans le cas des neutrons, l'environnement échantillon fait qu'en plus d'un bruit de fond atténué par l'échantillon, il y a également un bruit de fond non atténué qui ne peut pas être négligé. Nous enregistrons alors une image en remplaçant notre échantillon par un morceau d'une mousse de B_4N , matière opaque aux neutrons, de mêmes dimensions que l'échantillon. L'intensité corrigée I_{corr} pour les neutrons est alors donnée par l'équation suivante où I_{B_4N} est l'intensité mesurée sur l'image mentionnée ci-dessus.

$$I_{corr} = I^* - I_{B_4N}^* - tr \cdot (I_{bdf}^* - I_{B_4N}^*) \quad (10)$$

2.1.3. Normalisation des données corrigées

Une fois l'intensité diffusée corrigée et en faisant l'hypothèse d'un système isotrope, on fait une moyenne azimutale de l'intensité nous permettant d'obtenir une intensité qui n'est plus fonction que de r , la distance au centre du faisceau sur le détecteur (Figure II.8). Après la "conversion" de la distance au centre du faisceau sur l'écran en norme du vecteur de diffusion (1), on obtient donc une intensité diffusée en fonction de q . Cependant, cette intensité dépend de l'épaisseur de l'échantillon, de l'angle solide intercepté par un pixel du détecteur et d'un facteur de proportionnalité entre les intensités mesurées par les détecteurs (2D et moniteur) et l'intensité absolue. Afin de pouvoir comparer les intensités diffusées par différents échantillons et mesurées dans des conditions expérimentales différentes il est nécessaire de normaliser les données corrigées précédemment.

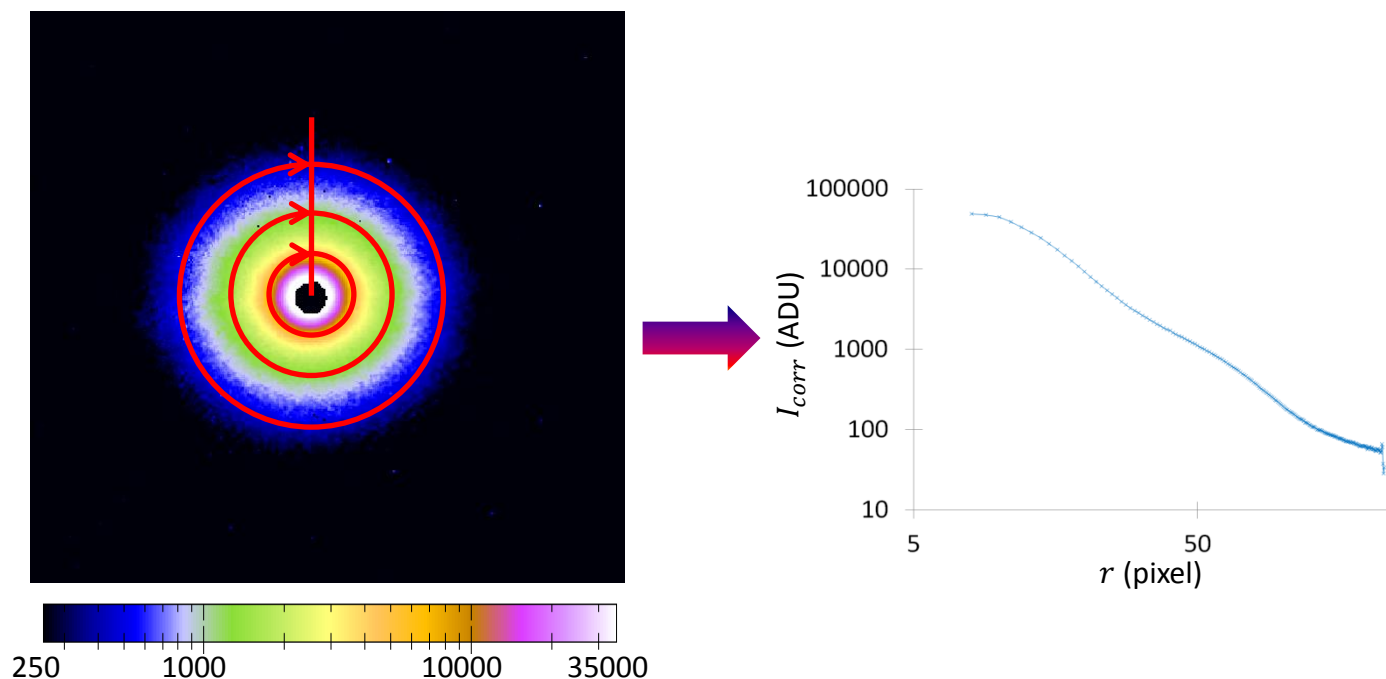


Figure II.8: Le signal 2D obtenu étant isotrope (à gauche) on peut en faire une moyenne azimutale (à droite) ce qui augmente la statistique pour les faibles comptages (à grand r)

Nous pouvons obtenir l'intensité absolue I , qui est égale à la transformée de Fourier de la densité de longueurs de diffusion, en divisant l'intensité corrigée aux étapes précédentes I_{corr} par un coefficient de proportionnalité k_{corr} entre les intensités mesurées et l'intensité absolue, par le produit de l'épaisseur de l'échantillon ep et de sa transmission tr et par l'angle solide $d\Omega$ qu'intercepte chaque pixel du détecteur.

$$I = \frac{I_{corr}}{k_{corr} \cdot tr \cdot ep \cdot d\Omega} \quad (11)$$

Le coefficient k_{corr} n'a pas été déterminé de la même manière dans le cas des rayons X et des neutrons. En effet, dans le cas des neutrons, il est mesuré en prenant une image du faisceau incident à travers un atténuateur de facteur d'atténuation connu. Dans le cas des rayons X, le détecteur 2D et le détecteur ponctuel en amont de l'échantillon mesurant tous deux une intensité proportionnelle au nombre de particules reçues, il a été déterminé à l'aide du signal diffusé par un échantillon de référence (du carbone vitreux dans notre cas).

Par convention, les intensités SAXS et SANS seront données dans leurs unités "usuelles", $e^-/\text{Å}^3$ et cm^{-1} respectivement.

2.1.4. Interprétation de l'intensité diffusée par une distribution de précipités

Dans la limite d'une distribution diluée de particules dans une matrice (i.e. dans laquelle la distance entre particules est très grande devant la taille de ces dernières), les intensités diffusées par chaque particule n'interfèrent pas les unes avec les autres. L'intensité diffusée par l'ensemble des précipités peut donc s'écrire comme la somme des intensités diffusées par chaque particule isolément. Ainsi pour une distribution de

précipités connue, l'intensité diffusée peut se calculer comme la somme pondérée par la fonction de distribution des intensités diffusées par chaque classe de taille de particules.

Pour une distribution de précipités sphériques de concentration chimique homogène et dont la distribution de taille $f(R)$ suit une distribution lognormale de paramètres le rayon médian des sphères R_0 et la dispersion σ , l'intensité diffusée est égale à (DESCHAMPS *et al.*, 2011):

$$I(q) = \int_0^{\infty} KV^2 \left(\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 f(R) dR \quad (12)$$

avec K un facteur proportionnel au contraste et à la fraction volumique des précipités, et la distribution de taille $f(R)$:

$$f(R) = \frac{1}{\sigma R \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(R/R_0)}{\sigma} \right)^2 \right) \quad (13)$$

Pour ce qui est de l'intensité diffusée par les fluctuations de concentration de la matrice engendrées par la décomposition spinodale, sa modélisation est plus complexe et sera développée au chapitre IV.

2.1.5. Contraste et variation de contraste

Il apparaît à la vue des équations précédentes (équations (3) à (7)) que l'intensité diffusée par une fluctuation de densité de facteur de diffusion varie comme le carré du contraste de facteur de diffusion présent entre les différents domaines de l'échantillon. C'est donc bien l'écart à la moyenne de cette densité de facteur de diffusion et non pas la valeur absolue de ce facteur qui gouverne l'intensité diffusée.

Selon que l'on utilise un faisceau de neutrons ou de rayons X, l'intensité diffusée par une même distribution de précipités n'a pas la même origine puisque dans les deux cas la nature des diffuseurs est différente. Pour le cas simple de précipités dans une matrice, tous deux de composition homogène, on peut définir un contraste $\Delta\rho^2$ des précipités avec la matrice qui s'écrit :

$$\Delta\rho^2 = (\rho_p - \rho_m)^2 \quad (14)$$

$$\rho_{p,m_{SAXS}} = \frac{1}{\Omega} \sum_i C_i^{p,m} f_i \quad \text{et} \quad \rho_{p,m_{SANS}} = \frac{1}{\Omega} \sum_i C_i^{p,m} b_i \quad (15)$$

Avec i les différentes espèces chimiques, Ω le volume atomique moyen (supposé ici être le même dans la matrice et les précipités), C_i^p la concentration atomique de l'espèce i dans les précipités et C_i^m celle dans la matrice, b_i la longueur de diffusion des neutrons de l'espèce i et f_i celle des rayons X. f_i est le facteur de diffusion des rayons X de l'espèce i , il est fonction de l'énergie des photons X.

Suivant la nature des éléments chimiques répartis de manière inhomogène dans le matériau, il se peut que le contraste soit relativement faible. C'est notamment le cas, avec les rayons X, pour des éléments chimiques de numéro atomique Z voisin du numéro atomique moyen de la matrice. De plus, dans l'acier 15-5PH, il existe des zones d'inhomogénéité de concentration de natures différentes mais d'étendues spatiales

voisines. En effet, les précipités de cuivre ont un rayon de quelques nanomètres (HABIBI BAJGUIRANI, 1993) tout comme les précipités de phase G (MILLER *et al.*, 1990) et les fluctuations de composition dues à la décomposition spinodale ont une taille caractéristique de l'ordre du nanomètre (DANOIX *et al.*, 2000). Séparer les contributions de chacune de ces zones à l'intensité diffusée peut alors se révéler difficile. Il peut alors s'avérer utile de pouvoir modifier le contraste de ces dernières afin de rendre plus aisée leur séparation.

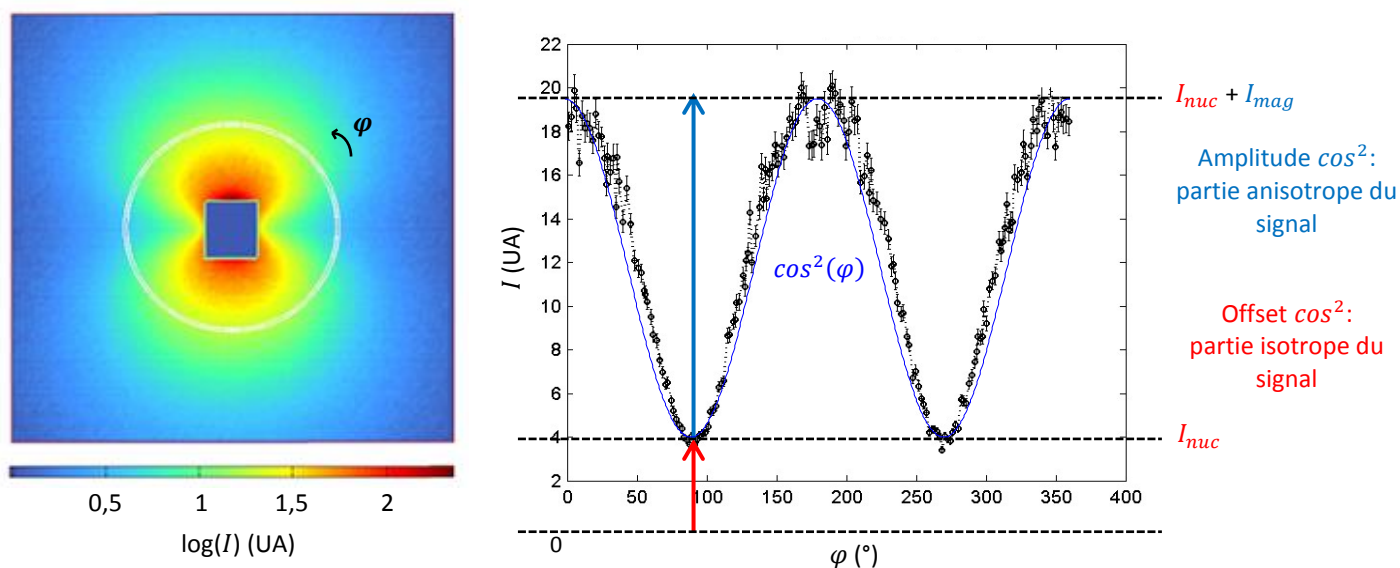
Neutrons - contrastes magnétique et nucléaire

Dans le cas où l'on utilise un faisceau de neutrons, il y a deux types de diffuseurs différents : les noyaux des atomes et les moments magnétiques atomiques. Ceci signifie donc qu'il y a deux types de contraste intervenant dans la diffusion des neutrons aux petits angles : un contraste dû directement aux inhomogénéités de composition (différence de densité moyenne de longueurs de diffusion des noyaux atomiques) et un contraste dû aux inhomogénéités de propriétés magnétiques (différence de densité de longueurs de diffusion des moments magnétiques atomiques). Or le contraste magnétique ne fait intervenir que la composante de l'aimantation perpendiculaire au vecteur de diffusion (HENNION *et al.*, 1999). L'intensité diffusée I mesurée sur le détecteur 2D peut donc s'écrire :

$$I = I_{nuc} + I_{mag} \cos^2(\varphi) \quad (16)$$

où φ est l'angle sur le détecteur 2D, et I_{nuc} et I_{mag} sont les intensités issues des contrastes nucléaire et magnétique respectivement.

Ainsi, si l'on applique un champ magnétique à l'échantillon suffisamment intense pour aligner tous les moments magnétiques l'intensité diffusée correspondante sera anisotrope et pourra être séparée de l'intensité issue de la diffusion nucléaire qui elle est isotrope (Figure II.9). Dans notre cas, l'application d'un champ magnétique nous permet de mieux séparer les contributions des précipités de cuivre et des fluctuations de concentration dues à la décomposition spinodale en utilisant les différentes variations du contraste correspondant à ces deux éléments de microstructure.



Rayons X : utilisation de l'effet anomal

Dans le cas des rayons X, le facteur de diffusion atomique f peut s'écrire sous la forme :

$$f = Z + f' + if'' \quad (17)$$

Loin des seuils d'absorption des éléments chimiques en présence $f' \sim 0$ et $f'' \sim 0$ et donc pour des rayons X d'énergie quelconque, le contraste entre différentes phases est environ égal à la différence de Z moyen au carré. Il se trouve que dans le cas des fluctuations de composition dues à la décomposition spinodale ce contraste est faible puisqu'il s'agit de fluctuations de la concentration en chrome et en fer de numéros atomiques respectifs $Z_{Cr} = 24$ et $Z_{Fe} = 26$. Mais pour des énergies de rayons X proches des seuils d'absorption des éléments présents dans les phases d'intérêt, f' n'est plus nul et donc le contraste, proportionnel à la différence des f moyens au carré, augmente (Figure II.10). Cette augmentation du contraste due à la variation de l'énergie des rayons X incidents est connue sous le nom d'effet anomal (ou résonant) et peut être utilisée pour déterminer les compositions chimiques des différentes phases diffusant de l'intensité à petits angles (GOERIGK *et al.*, 2003). Dans notre cas, la proximité (en termes de numéro atomique) du chrome et du fer rend la mesure de l'intensité diffusée par les fluctuations de composition de la décomposition spinodale quasi impossible à des énergies sous le seuil d'absorption du fer à cause de la fluorescence du chrome qui induit un signal très fort dans ces gammes d'énergie et masque le signal d'intérêt. Et bien évidemment, toute mesure à des énergies supérieures (jusqu'à quelques kV) au seuil du fer est rendue impossible à cause de la fluorescence du fer. Les mesures anormales sont donc réalisées dans une gamme d'énergie sous le seuil d'absorption du chrome.

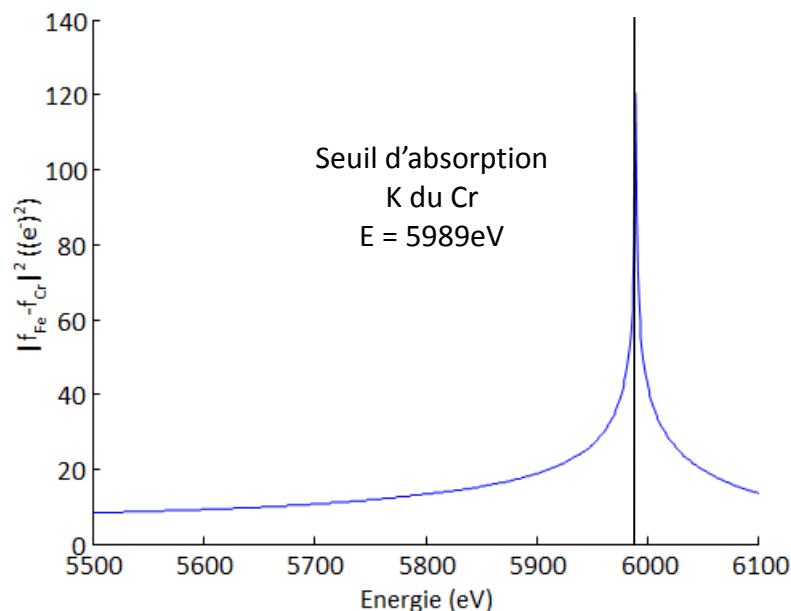


Figure II.10: En choisissant judicieusement l'énergie des rayons X on peut augmenter le contraste entre les zones riches en chrome et celles riches en fer

2.2. Instruments et échantillons

2.2.1. Rayons X

Les expériences de diffusion centrale anormale des rayons X ont été menées au synchrotron ESRF de Grenoble sur la ligne de lumière BM02/D2AM équipée d'une optique collimatante permettant de sélectionner l'énergie des rayons X du faisceau incident et d'un détecteur 2D. La distance échantillon – détecteur L (Figure II.11) a été choisie minimale, environ 20cm, afin d'avoir des mesures couvrant une gamme de q comprise entre $0,025$ et $0,6\text{\AA}^{-1}$ pour tous les échantillons. Quelques échantillons ont également été mesurés à une distance plus grande (environ 1,5m) étendant la gamme de q explorée vers les faibles valeurs jusqu'à environ $0,005\text{\AA}^{-1}$. Nous avons utilisé un faisceau de rayons X d'une énergie d'environ 5983eV correspondant à un écart par rapport au seuil d'absorption K du chrome de $-6\text{eV} \pm 1,2\text{eV}$ (largeur spectrale du faisceau).

Les échantillons utilisés pour ces expériences ont été découpés dans des blocs d'alliage vieillis sous différentes conditions sous forme de parallélépipèdes d'environ $10 \times 10 \times 0,3 \text{ mm}^3$. Ces échantillons ont ensuite été amincis par polissage des deux grandes faces en terminant avec une solution d'alumine acide de granulométrie $0,04\mu\text{m}$ jusqu'à atteindre une épaisseur la plus proche possible de l'épaisseur optimale ep (transmission de l'échantillon égale à e^{-1}) qui s'exprime (DORIN, 2013):

$$ep = 1 / \rho \sum_i C_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (18)$$

Où ρ est la densité du matériau, C_i la concentration massique en l'élément i et $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ est déterminé pour chaque élément i d'après les données disponibles sur le site internet <http://www.csrri.iit.edu/mucal.html>. Pour la gamme d'énergie utilisée l'épaisseur optimale est d'environ $15\mu\text{m}$, mais l'épaisseur des échantillons effectivement atteinte est plutôt en moyenne de $40\mu\text{m}$. La taille du faisceau utilisé était d'environ $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ ce qui signifie que le volume de matière analysé est d'environ $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$.

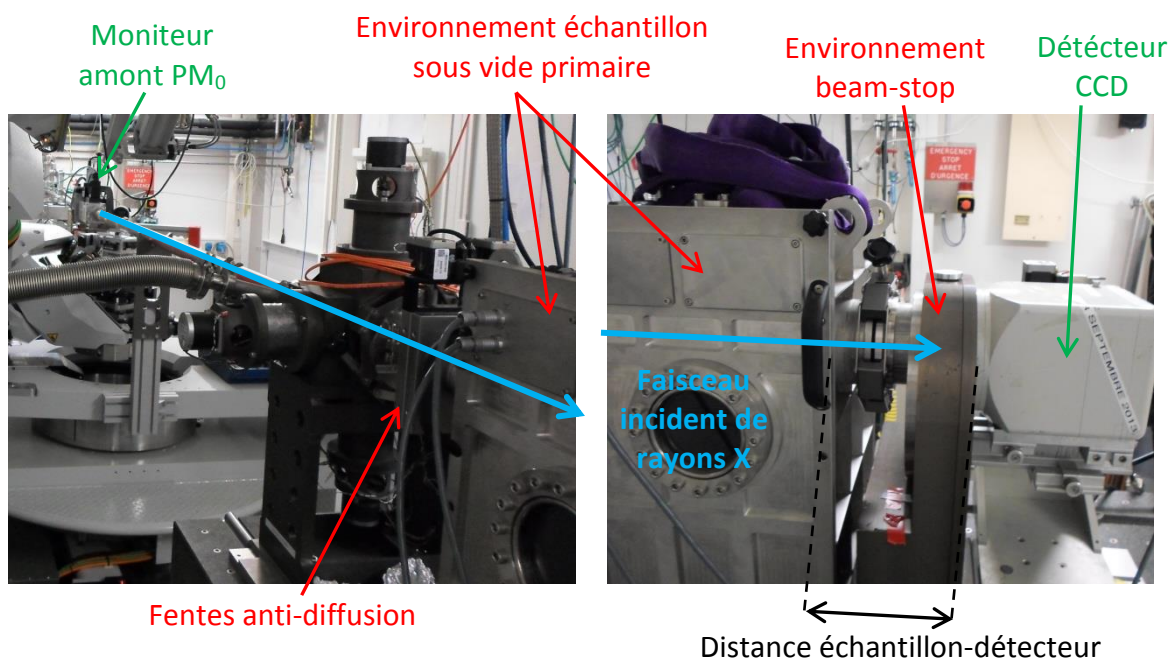


Figure II.11: Images du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de diffusion centrale des rayons X sur la ligne de lumière D2AM (BM02) à l'ESRF

2.2.2. Neutrons

Les expériences de diffusion centrale des neutrons ont été menées au réacteur ILL de Grenoble sur la ligne D11 équipée d'une optique collimatante, d'un électroaimant et d'un détecteur 2D. Au moins deux distances échantillon – détecteur ont été utilisées pour pouvoir couvrir une plus grande gamme de q , de $0,016$ à $0,45\text{\AA}^{-1}$ pour les 2 distances $1,6\text{m}$ et 8m et l'utilisation d'une troisième distance de 34m pour certains échantillons a permis d'abaisser le q minimum à $0,003\text{\AA}^{-1}$. La longueur d'onde utilisée, d'environ $4,6\text{\AA}$, a été choisie supérieure à $4,15\text{\AA}$ (Bragg cut-off) afin de supprimer la diffraction de Bragg et un champ magnétique d'environ $1,6\text{T}$ a été appliqué aux échantillons mesurés (Figure II.12) afin de pouvoir avoir accès à la fois au contraste nucléaire et magnétique des différents objets contribuant à la diffusion et de s'affranchir de la diffusion des domaines magnétiques.

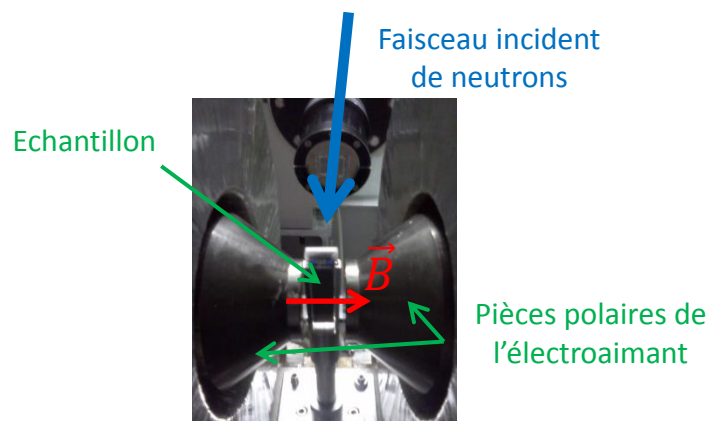


Figure II.12: Image d'un échantillon monté dans l'entrefer de l'électroaimant devant le faisceau de neutrons

Les échantillons utilisés pour ces expériences ont été découpés dans des blocs d'alliage vieillis sous différentes conditions sous forme de parallélépipèdes d'environ $1 \times 1,5 \times 0,3 \text{ cm}^3$ (faces polies avec une solution d'alumine acide de granulométrie $0,04\mu\text{m}$). La taille du faisceau utilisé était d'environ $6 \times 12 \text{ mm}^2$ ce qui signifie que le volume de matière analysé est d'environ 21 mm^3 .

3. La sonde atomique tomographique

3.1. Principe

La sonde atomique tomographique est une technique particulièrement intéressante dans le cadre de cette étude puisqu'elle est la seule à pouvoir fournir directement la composition des éléments de la microstructure de taille nanométrique présents dans le 15-5PH tels que les précipités durcissants de cuivre, les fluctuations de composition de la décomposition spinodale et la phase G.

3.1.1. Fonctionnement

Cette technique allie spectrométrie de masse à temps de vol, qui permet de déterminer la nature chimique des atomes évaporés, à un détecteur 2D permettant de connaître la position de ces atomes dans l'échantillon, la coordonnée suivant l'axe d'analyse étant déterminée par la séquence d'évaporation (Figure II.13). Les données brutes obtenues à l'issue d'une expérience sont une liste d'ions classés dans leur ordre

d'arrivée sur le détecteur à laquelle est associée leur position sur ce détecteur ainsi que leur temps de vol. Le temps de vol t_v d'un ion, temps entre l'arrivée de l'onde laser sur la pointe (sonde en mode laser) ou de l'impulsion électrique (sonde en mode électrique) et l'arrivée de l'ion sur le détecteur 2D, ne donne pas directement la nature chimique de cet ion. Il est lié au champ électrique appliqué, à la masse m et la charge $-ne$ de l'ion de la façon suivante (DE GEUSER, 2005) :

$$\frac{m}{n} = \frac{2eVt_v^2}{L^2} \quad (19)$$

Où e est la charge d'un électron, V est la différence de potentiel appliquée et L est la distance échantillon – détecteur.

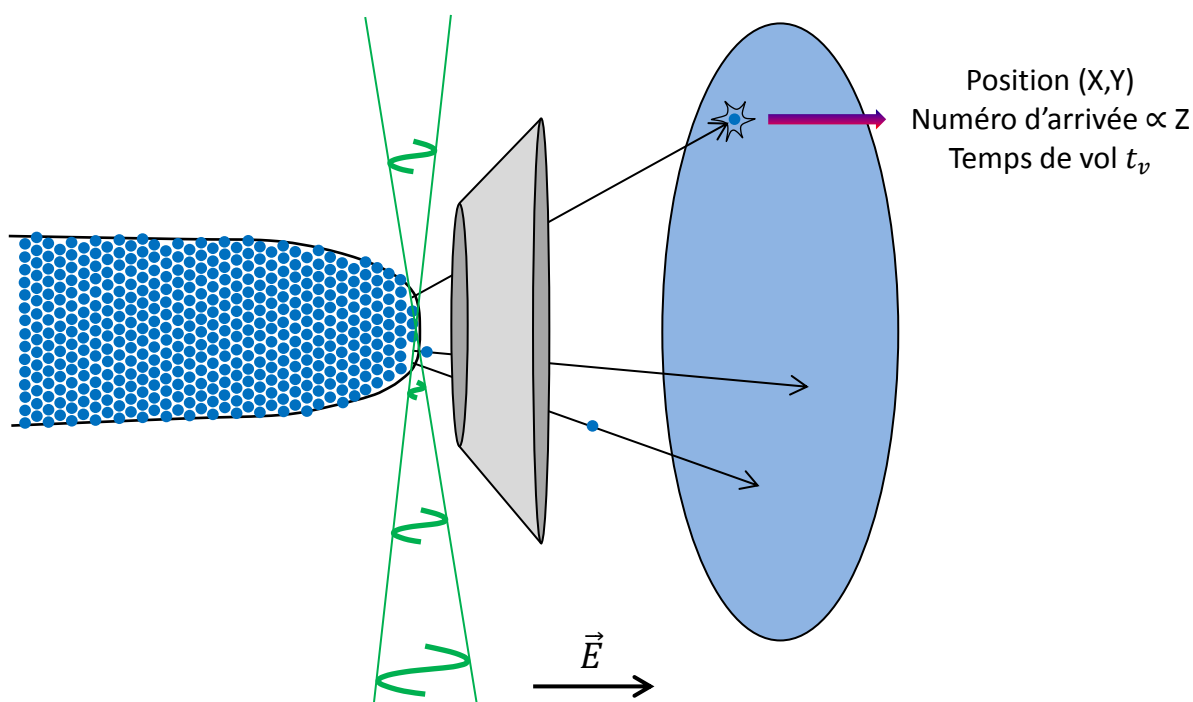


Figure II.13: Schéma de principe d'une sonde atomique tomographique de type LEAP™

Ceci permet donc en connaissant l'historique de l'évolution du potentiel appliqué de remplacer le temps de vol par le rapport masse sur charge de chaque ion ce qui est fait par l'intermédiaire du logiciel IVAS™. De même, la reconstruction spatiale de l'échantillon à partir de la séquence d'arrivée des ions et de leurs positions sur le détecteur se fait par l'intermédiaire de ce même logiciel par projection inverse (GAULT *et al.*, 2012a).

3.1.2. Traitements des données classiques

Histogramme de proximité (Proxigramme)

L'histogramme de proximité ou proxigramme est une méthode permettant de mesurer un profil de composition perpendiculaire à une interface (HELLMAN *et al.*, 2000) définie par une surface d'isoconcentration (seuil fixé par l'utilisateur). A chaque point de cette surface est associée une normale orientée locale selon laquelle un profil de composition est déterminé. On peut alors obtenir en moyennant les informations obtenues pour chaque point de la surface un profil de concentration à travers l'interface

qu'elle définit, quelle que soit la forme de cette surface. Sur l'exemple donné en Figure II.14 on peut visualiser des surfaces reliant tous les points contigus de concentration en cuivre égale à 7%at et le proxigramme correspondant.

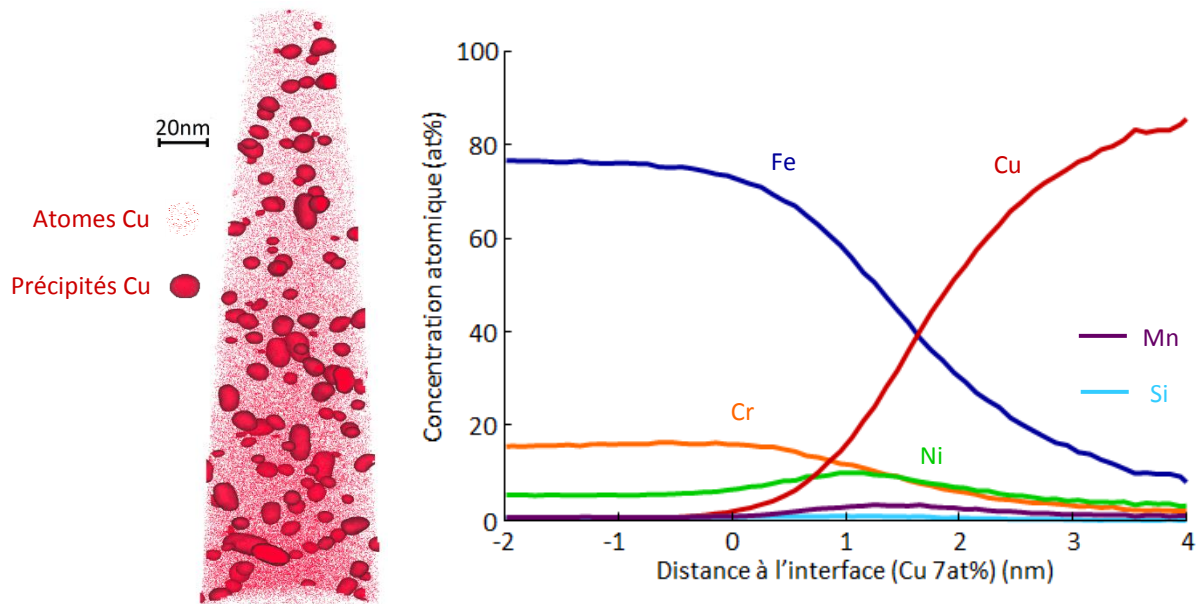


Figure II.14: Mise en évidence des précipités de cuivre dans l'état non-vieilli par des surfaces d'isoconcentration à 7%at de cuivre (à gauche) et proxigramme correspondant (à droite)

Histogramme de fréquences de distribution des concentrations

Cette méthode permet de caractériser la distribution de concentration en les différents éléments dans le matériau et de la comparer à une distribution calculée représentant le cas d'une solution solide. Cette comparaison permet de mettre en évidence par exemple la décomposition spinodale de la matrice comme le montre la Figure II.15. Pour obtenir ces histogrammes, on découpe le volume de matière analysé en petites boîtes de dimensions choisies par l'utilisateur à l'intérieur desquelles on mesure la concentration en chaque élément. Bien entendu les résultats donnés par cette méthode sont dépendants des dimensions de boîtes choisies.

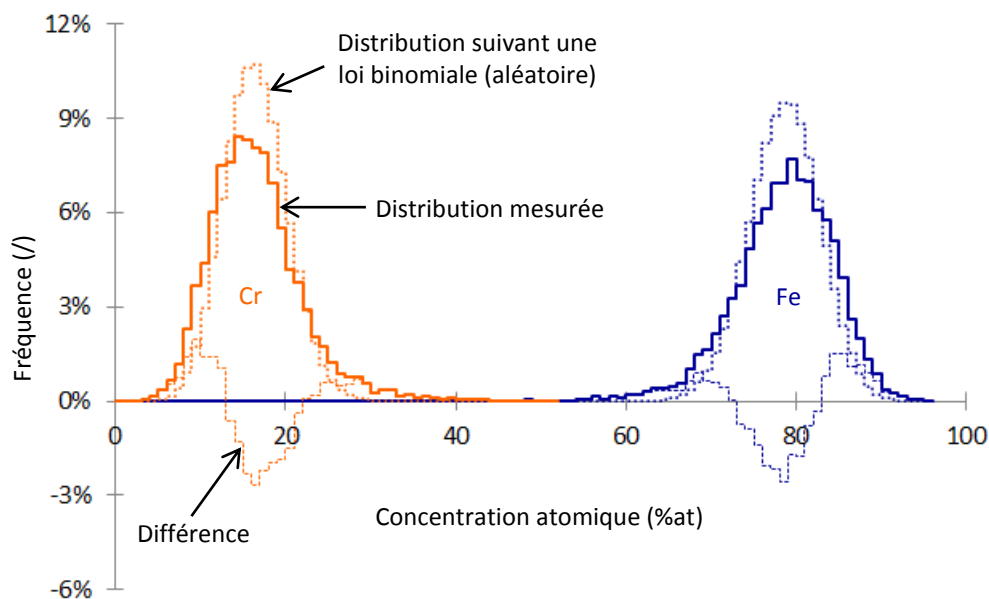


Figure II.15: Mise en évidence de l'écart des distributions de concentration en chrome et fer mesurées dans un échantillon vieilli 5000h à 350°C aux distributions calculées pour une répartition aléatoire des atomes

Distribution des plus proches voisins (NND).

La distribution des plus proches voisins est une méthode classique pour décrire l'arrangement relatif des différentes espèces chimiques dans le volume reconstruit. On détermine pour chaque atome d'une ou plusieurs espèces la distance qui le sépare de son plus proche voisin d'une ou plusieurs espèces (A-A, A-B, AB-A, A-AB). On obtient alors un histogramme des fréquences de distribution des distances entre plus proches voisins d'une ou plusieurs espèces chimiques, cet histogramme peut être comparé à celui obtenu pour une répartition aléatoire des atomes dans le volume (cas de la solution solide) et ainsi nous renseigner sur la présence d'éventuels précipités. L'exploitation de ces histogrammes peut aussi fournir les concentrations de matrice en appliquant la méthode décrite dans (DE GEUSER *et al.*, 2011).

Fonction de distribution radiale (RDF)

La fonction de distribution radiale $RDF(r)$ permet elle-aussi de décrire la manière dont s'arrangent les atomes des différentes espèces chimiques à l'échelle locale puisqu'elle mesure la concentration atomique $C_j(r)$ en chaque espèce chimique j dans une couronne de matière autour d'un atome de nature donnée i en fonction de la distance r à ce dernier (Figure II.16).

$$RDF_{ij}(r) = \frac{C_j(r)}{C_j^o} \quad (20)$$

Avec C_j^o la concentration atomique nominale de l'espèce j . On peut notamment tirer de ces fonctions de distribution radiale les fonctions de corrélation des différentes espèces chimiques (DE GEUSER, 2005) introduites au paragraphe 2.1.1 que l'on peut écrire ici :

$$\gamma_{ij}(r) = \frac{C_j(r)}{C_j^o} - 1 \quad (21)$$

ce qui permet de croiser les résultats obtenus par la technique de sonde atomique tomographique à ceux obtenus en diffusion aux petits angles.

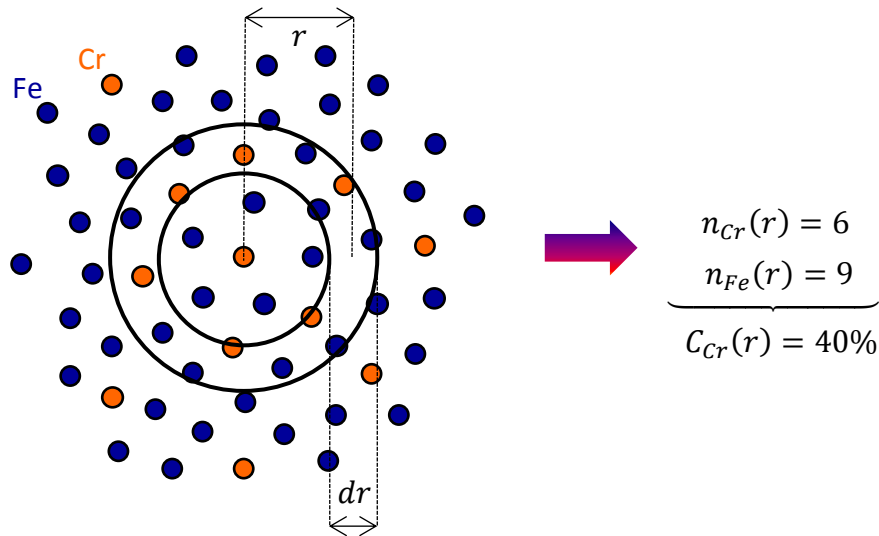


Figure II.16: Pour obtenir la fonction de distribution radiale chrome-chrome, on dénombre les atomes contenus dans une coquille d'épaisseur dr située à une distance r d'un atome de chrome pour différents r et pour un nombre d'atomes centraux suffisamment grand

3.2. Instrument et échantillons

Les échantillons de sonde atomique tomographique ont été préparés par voie électrochimique en deux étapes (polissage "microloop" (GAULT *et al.*, 2012b)) à partir de parallélépipèdes d'environ $15 \times 0,2 \times 0,2 \text{ mm}^3$ découpés dans des blocs d'alliage vieillis sous différentes conditions :

- Les bâtonnets de matière sont placés à l'anode d'un montage d'électrolyse utilisant une solution composée de 5%vol d'acide perchlorique à 70% et de 95%vol d'acide acétique à 90% et une contre électrode en acier en forme de boucle. Ces bâtonnets sont ensuite amincis en forme de pointe par immersions successives dans la solution à température ambiante (Figure II.17 à gauche). Nous utilisons une régulation en tension variant de 5V à 25V suivant la vitesse d'attaque désirée.
- Puis en utilisant maintenant un montage similaire avec seulement une goutte d'électrolyte déposée sur la contre-électrode en forme de boucle le tout placé sous un microscope, on fait apparaître un col en bout de pointe (Figure II.17 à droite) que l'on amène tout doucement à disparaître laissant tout au bout de l'échantillon une pointe dont le rayon de courbure est de quelques dizaines de nanomètres. Lors de cette étape l'électrolyte utilisé est une solution composée de 2%vol d'acide perchlorique et de 98%vol de 2-butoxyéthanol. Nous utilisons encore une régulation en tension variant de 10V à 25V suivant la vitesse d'attaque désirée.

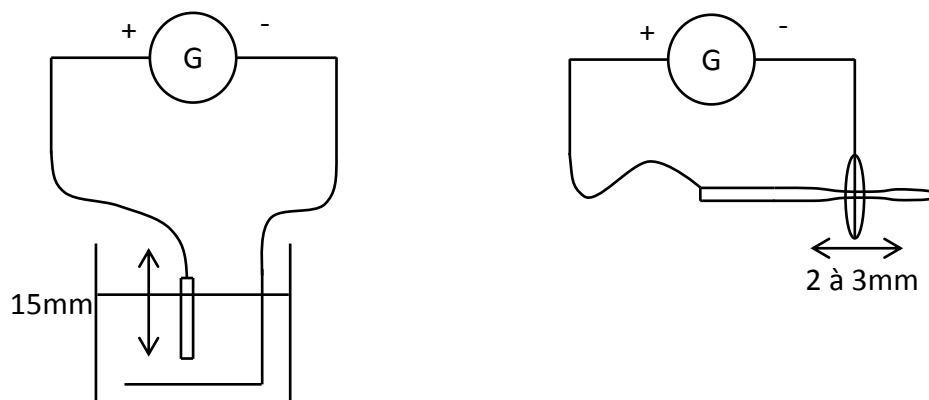


Figure II.17: Schéma des dispositifs servant à la préparation d'échantillons de sonde atomique tomographique par voie électrochimique (étape d'amincissement à gauche et étape de finition à droite)

Les expériences de sonde atomique tomographique ont été réalisées en collaboration avec Marion Descoins et Dominique Mangelinck du laboratoire IM2NP de Marseille dans le cadre de 2 appels à projets auprès du réseau français METSA. Afin d'augmenter le taux de succès des expériences se déroulant sur un nombre de jours limités, nous avons préféré utiliser le mode laser (Figure II.13) de l'instrument utilisé, une LEAP 3000X HR. La température des échantillons était de 40K, le taux d'évaporation maximal utilisé était égal à 1% et les impulsions laser d'une longueur d'onde de 532nm et d'une énergie comprise entre 0,2 et 0,6nJ. La Figure II.18 présente à titre d'exemple le spectre de masse obtenu dans ces conditions pour un échantillon non-vieilli.

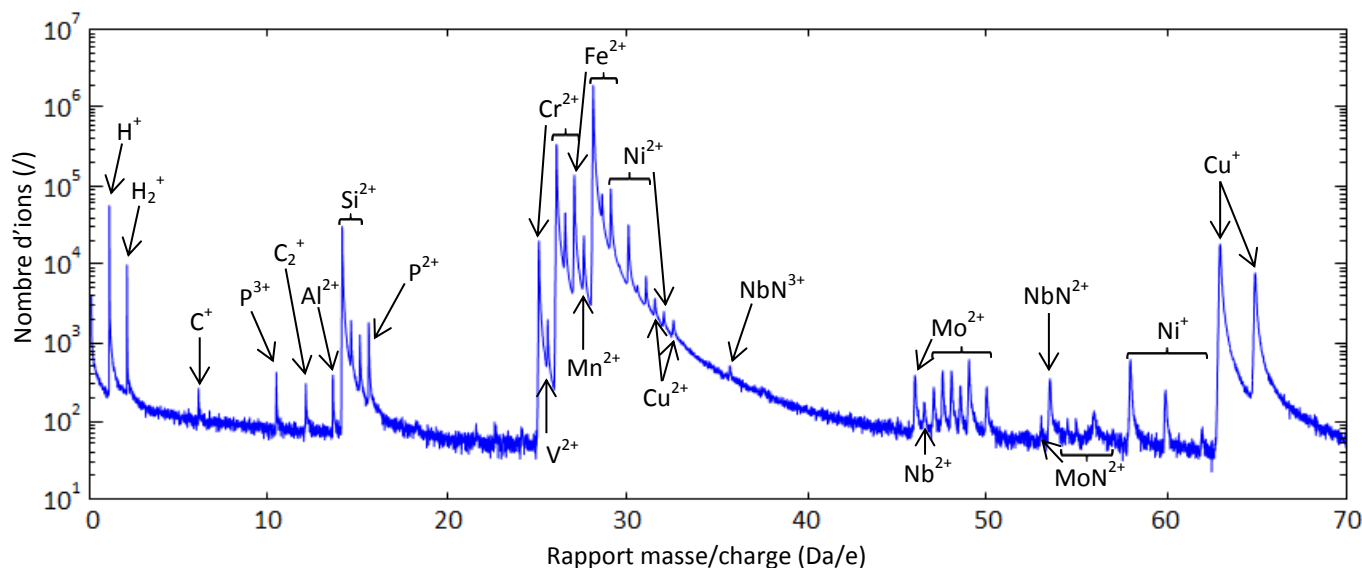


Figure II.18: Spectre de masse obtenu lors de l'analyse d'un échantillon non-vieilli.

4. La calorimétrie différentielle à balayage

4.1. Principe

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui est utilisée en métallurgie pour l'étude des transformations de phase, classiquement au cours d'une rampe de montée en température. Elle permet d'obtenir l'enthalpie et les températures caractéristiques des diverses transformations de phase

se produisant durant cette rampe. Cette technique est particulièrement intéressante dans notre cas car elle nous permet d'étudier uniquement la décomposition spinodale. En effet, dans le domaine de température 200°C – 550°C la seule transformation de phase se produisant est la disparition des fluctuations de concentration dues à la décomposition spinodale par la remise en solution des atomes de chrome, les autres éléments de la microstructure restant inchangés pour des temps suffisamment courts.

4.1.1. Les bases de la DSC à flux de chaleur

On rappelle brièvement dans ce paragraphe quelques éléments nécessaires à la compréhension de la technique. Pour une description complète de son principe de fonctionnement, le lecteur pourra se reporter à l'article (DANLEY, 2002) et à l'ouvrage (HÖHNE *et al.*, 2003).

Le flux de chaleur \dot{q} , dérivée de l'enthalpie H par rapport au temps t , mesuré par une DSC entre un échantillon de masse m et une référence contenus dans une même enceinte thermique (Figure II.19) peut s'écrire :

$$\dot{q} = \frac{dH}{dt} = BL + m \left(\frac{dT}{dt} C_p(T) + f(T, t) \right) \quad (22)$$

Où BL désigne la ligne de base, c'est-à-dire le signal mesuré dans les mêmes conditions mais sans échantillon qui est dû au léger déséquilibre du calorimètre, $C_p(T)$ la capacité thermique massique ou chaleur spécifique fonction de la température T , et $f(T, t)$ une fonction de la température et du temps rendant compte des transformations exothermiques et endothermiques se produisant dans l'échantillon (transformations de phases).

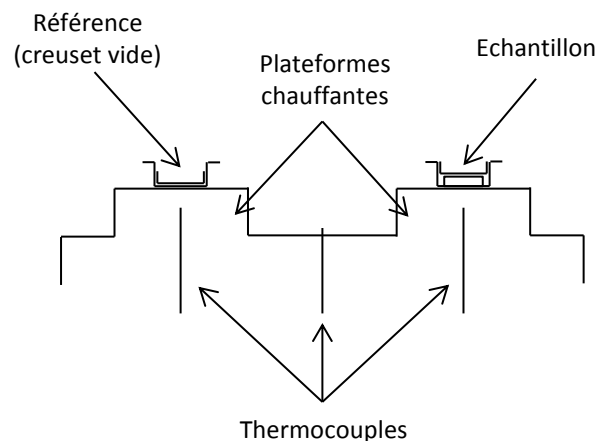


Figure II.19: Schéma de la cellule de mesure équipant l'appareil utilisée pour les mesures de DSC

4.1.2. Modulation de la température

La DSC modulée en température est une alternative à la DSC classique que l'on obtient en ajoutant à une rampe à vitesse constante β_0 une oscillation périodique de faible amplitude de la température (READING *et al.*, 1993), ce qui nous donne pour l'expression de la vitesse de variation de la température :

$$\beta(t) = \frac{dT}{dt} = \beta_0 + \frac{2\pi}{\tau} T_A \cos\left(\frac{2\pi}{\tau} t\right) \quad (23)$$

Avec $\beta(t)$ la vitesse de variation de température, τ la période des oscillations et T_A l'amplitude de température. Ces oscillations permettent de séparer les contributions au flux de chaleur en deux parties : une contribution qui dépend de la capacité calorifique de l'échantillon que l'on qualifie d'inversible et une autre qui regroupe tous les phénomènes dépendants du temps que l'on qualifie de non-inversible (GRENET *et al.*, 2011). L'utilisation de la modulation de la température nous permet donc de séparer très simplement les variations de capacité calorifique des variations d'enthalpie. De plus, le flux de chaleur mesuré étant croissant avec la vitesse de la variation de température, l'utilisation de la modulation de la température nous permet d'augmenter le flux de chaleur mesuré en atteignant des vitesses instantanées de variation de température plus importantes que la vitesse de la rampe constante et donc d'augmenter la sensibilité de mesure au cours de nos expériences. Ainsi, dans notre cas, on peut quantifier des états très peu vieillis avec des enthalpies de transformation très faibles.

4.2. Instrument et échantillons

Les échantillons utilisés pour ces expériences ont été découpés dans des blocs d'alliage vieillis sous différentes conditions sous forme de parallélépipèdes d'environ $3,5 \times 3,5 \times 0,8 \text{ mm}^3$. L'instrument utilisé, une DSC TA Q200, a permis l'utilisation de rampes modulées en température dans la plage $200^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$ sous un balayage d'azote à haute pureté. Des rampes de montée en températures de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ont été employées avec une modulation d'une amplitude de 2°C et d'une période de 2min.

5. Cartographie de phases et d'orientations en microscopie électronique en transmission

5.1. Principe

La technique de cartographie de phases et d'orientations cristallographiques en microscopie électronique en transmission, baptisée Automated Crystal Orientation Mapping (ACOM), a été développée au laboratoire SIMaP par E. Rauch et M. Véron (RAUCH *et al.*, 2005), (RAUCH *et al.*, 2012). Le principe de cette technique est d'utiliser le faisceau d'électrons du microscope en mode nanodiffraction pour balayer une zone de l'échantillon et de recueillir le cliché de diffraction obtenu en chaque point du balayage avec une caméra qui filme l'écran phosphorescent. Ensuite ces clichés de diffraction sont comparés à plusieurs banques de figures de diffraction simulées pour différentes orientations d'une structure cristallographique donnée associée à un paramètre de maille (Figure II.20). Ceci suppose donc de préalablement connaître ou tout du moins avoir une idée des phases présentes dans l'échantillon afin de sélectionner les banques de figures de diffraction adéquates lors de l'indexation.

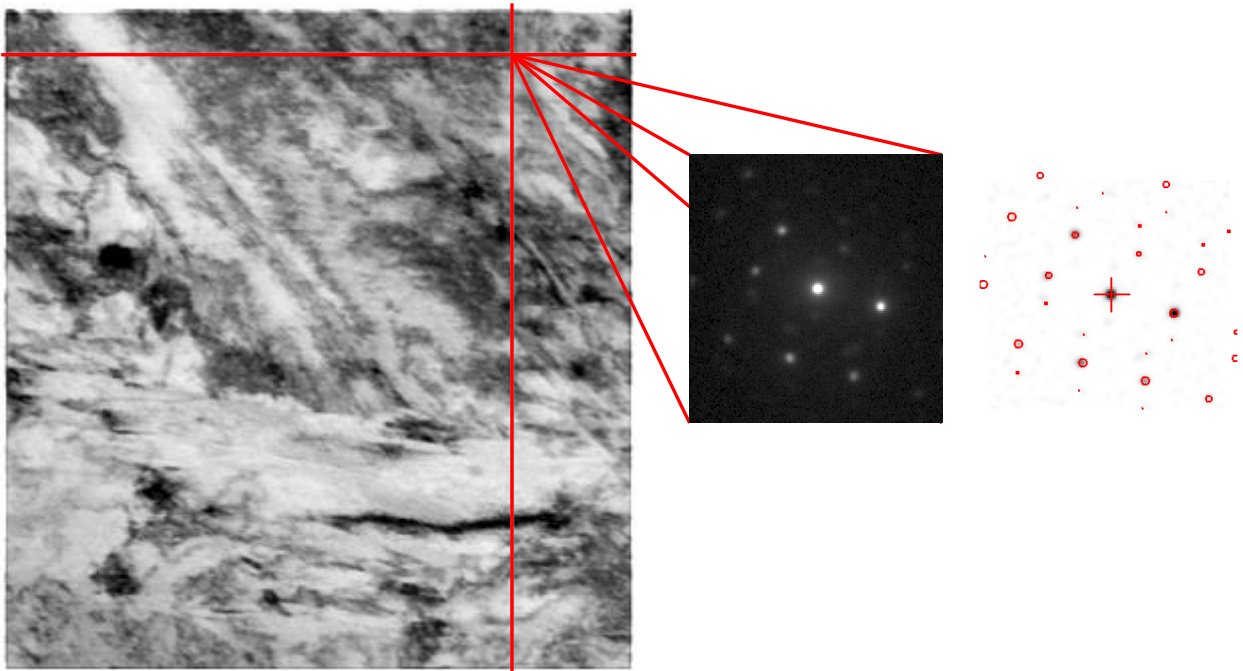


Figure II.20: A chaque point de l'image est associé un cliché de diffraction (points blancs sur fond noir) qui est indexé (phase et orientation cristallographique) en trouvant la figure de diffraction simulée (cercles rouges) qui correspond le mieux au cliché parmi diverses banques.

On obtient alors une carte où à chaque point du balayage est associé la phase et son orientation cristallographique dont la figure de diffraction simulée présente le maximum de vraisemblance avec le cliché enregistré (Figure II.21).

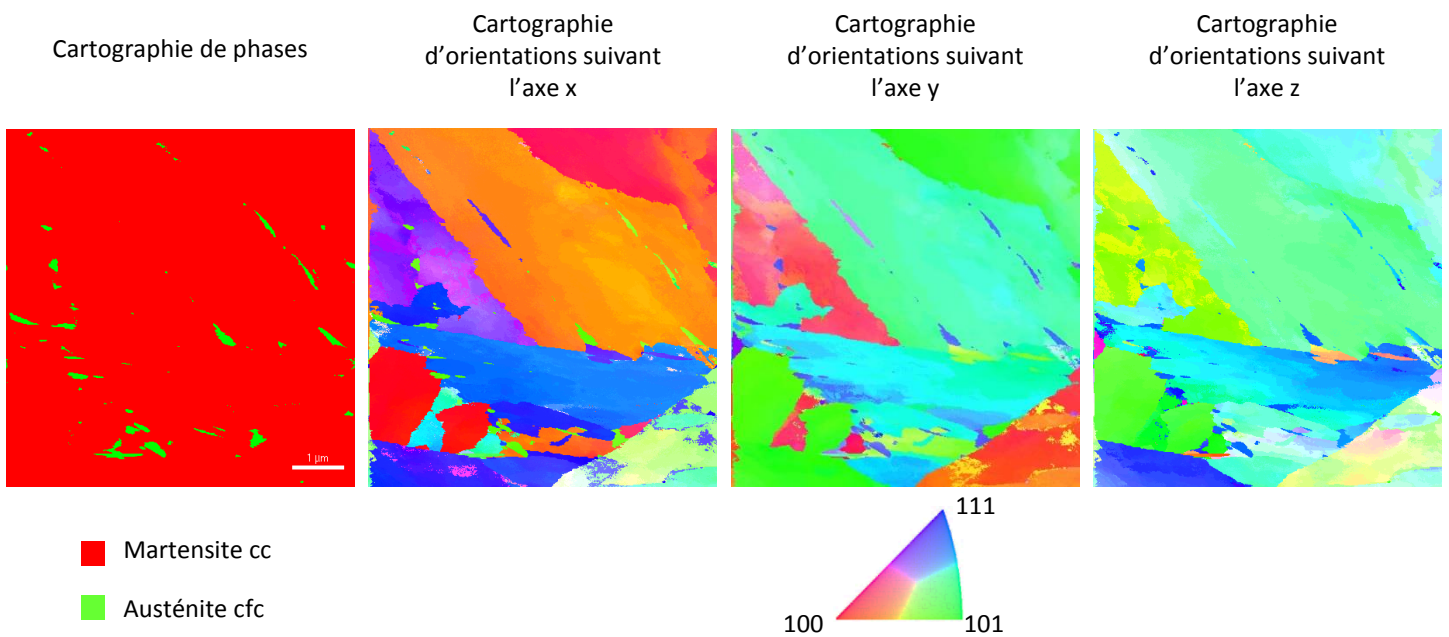


Figure II.21: Cartographies de phases et d'orientations d'un échantillon non-vieilli correspondant à la zone de la Figure II.20

5.2. Instrument et échantillons

Les échantillons utilisés pour ces expériences ont été découpés dans des blocs d'alliage vieillis sous différentes conditions sous forme de parallélépipèdes d'environ 300µm d'épaisseur amincis jusqu'à environ 80µm par polissage des deux grandes faces au papier SiC P1200. On a alors découpé dans ces fines tranches des disques de 3mm de diamètre à l'emporte-pièce qui ont ensuite été préparés pour l'observation en microscopie électronique en transmission par une méthode d'électro-polissage à double-jet (utilisation d'un TenuPol-5) à 14V en utilisant une solution composée de 10%vol d'acide perchlorique à 70%, 20%vol de 2-butoxyéthanol et de 70%vol d'éthanol refroidie à 2°C.

Les observations ont été faites avec un MET Jeol 3010 utilisant un dispositif de contrôle de faisceau d'électron ASTAR™.

6. Diffraction des rayons X

6.1. Principe

La technique de diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations sur la cristallographie des différentes phases présentes dans le matériau analysé. En scannant avec le détecteur une portion de l'espace réciproque on obtient la position angulaire d'une partie des taches de diffraction des rayons X par ces phases. Ces angles sont associés à des distances interréticulaires par la relation de Bragg qui exprime les conditions de diffraction d'un cristal :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (24)$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire associée à la famille de plans $\{hkl\}$, θ est l'angle de diffraction, n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés. L'indexation du diagramme de diffraction obtenu permet donc de déterminer la structure cristallographique ainsi que le paramètre de maille des différentes phases présentes.

L'analyse des intensités diffractées peut nous permettre de quantifier la proportion d'austénite présente dans le matériau étudié. Nous avons utilisé à cette fin deux méthodes différentes. L'une de ces méthodes est celle proposée par H. Tanaka et C.S. Choi (TANAKA *et al.*, 1972). La fraction d'austénite est alors calculée à partir de l'intensité intégrée diffractée par la famille des plans $\{110\}$ de la martensite I_α et celle des plans $\{111\}$ de l'austénite I_γ comme suit :

$$f_\gamma = \frac{R_\alpha / R_\gamma I_\gamma}{I_\alpha + R_\alpha / R_\gamma I_\gamma} \quad (25)$$

$$R = \frac{F^2 P L \exp(-2M)}{a^6} \quad (26)$$

Avec a le paramètre de maille, F le facteur de structure de la famille de plans considérée, P la multiplicité, L le facteur de polarisation de Lorentz et $\exp(-2M)$ le facteur de température. Dans le cas de notre alliage, le rapport R_α/R_γ vaut environ

1,28. Cette méthode très simple ne prenant en compte que l'intensité diffractée par une seule famille de plans de chaque phase, elle est donc très sensible à la texture de l'échantillon analysé. Son utilisation nous oblige donc à multiplier les échantillons d'un même état avec des directions de prélèvement différentes afin de moyenniser cet effet (à condition qu'il ne soit pas trop prononcé). L'autre méthode utilisée est une analyse de type Rietveld qui, elle, analyse les intensités de tous les pics observés et permet donc, si leur nombre est suffisamment important, de déterminer la texture de chaque échantillon et d'en tenir compte dans la valeur calculée de la fraction volumique. Ce type d'analyse a été réalisé par Benoît Malard du CIRIMAT à Toulouse, laboratoire partenaire du projet PREVISIA.

6.2. Instrument et échantillons

Un diffractomètre PANalytical X'PERT MPD équipé d'un détecteur 1D et utilisant un tube cobalt ($\lambda = 1,789\text{\AA}$) a servi pour ces expériences.

Les échantillons utilisés ont été découpés dans des blocs d'alliage vieillis sous différentes conditions sous forme de parallélépipèdes d'environ $1 \times 1,5 \times 0,3 \text{ cm}^3$. Un essai sur des échantillons non vieillis présentant deux états de surface différents a démontré un effet non négligeable de la rugosité de surface des échantillons sur la largeur des pics observés (Figure II.22). Au cours de cet essai, nous avons comparé les états de surface obtenus après un polissage final avec un papier SiC P1200 et avec une solution d'alumine de granulométrie $0,04\mu\text{m}$. Nous avons testé deux échantillons pour chaque état de surface afin de nous assurer que l'effet observé n'est pas dû à une inhomogénéité du matériau. Nous pouvons observer en Figure II.22 que la diminution de la rugosité de surface permet d'obtenir des pics de diffraction plus fins et donc de mieux séparer la raie principale de la martensite cubique centrée (plans {110}) de la raie principale de l'austénite (plans {111}). Les échantillons utilisés sont donc polis jusqu'à obtenir un état de surface correspondant à un polissage mécanique avec une solution d'alumine de granulométrie $0,04\mu\text{m}$.

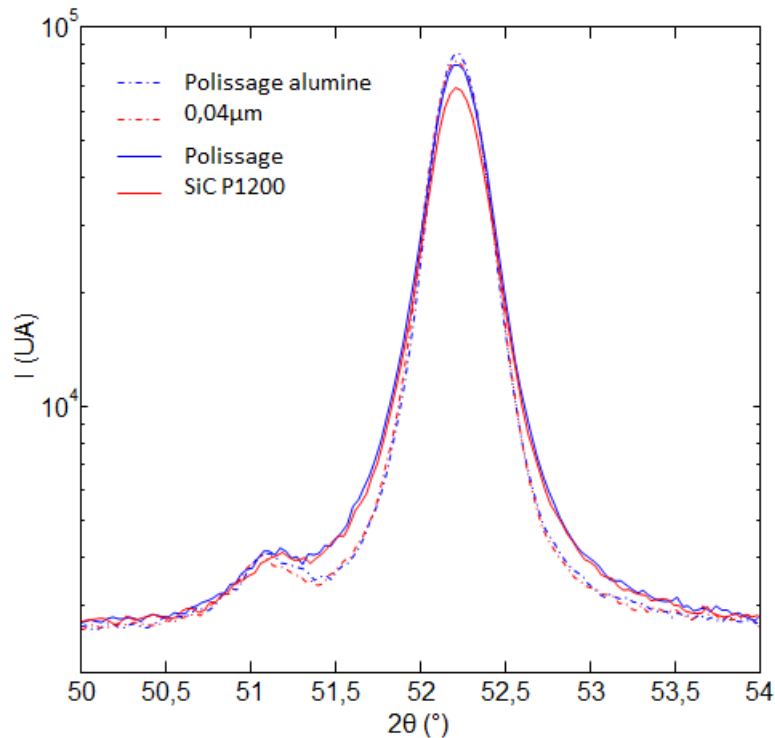


Figure II.22: Les raies $\{111\}_\gamma$ et $\{110\}_\alpha$ sont mieux séparées pour une rugosité de surface plus faible.

7. Microdureté Vickers

7.1. Principe

La microdureté Vickers mesure la résistance d'un matériau à la pénétration d'un indenteur en diamant de forme pyramidale à base carrée dont l'angle au sommet est 136° . La valeur de microdureté Vickers s'exprimant en HV est définie comme (FRANÇOIS, 1984):

$$HV = 0,189 \frac{F}{d^2} \quad (27)$$

où F est la charge appliquée à l'indenteur en kilogrammes-force et d la moyenne des deux diagonales de l'empreinte que l'indenteur a laissé dans le matériau en millimètres.

La mesure de cette propriété étant dépendante de l'orientation cristallographique des familles de lattes situées sous l'indent et la taille de cet indent étant de l'ordre de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$, correspondant environ à la surface de 2 ou 3 grains, il est normal qu'elle présente une certaine dispersion. Afin de tenir compte de cette dernière, on réalise 60 indents par échantillon espacés d'au moins $500 \mu\text{m}$ les uns des autres afin de déterminer la moyenne et l'écart-type de la microdureté en supposant que la distribution des valeurs de cette propriété suit une loi normale (Figure II.23).

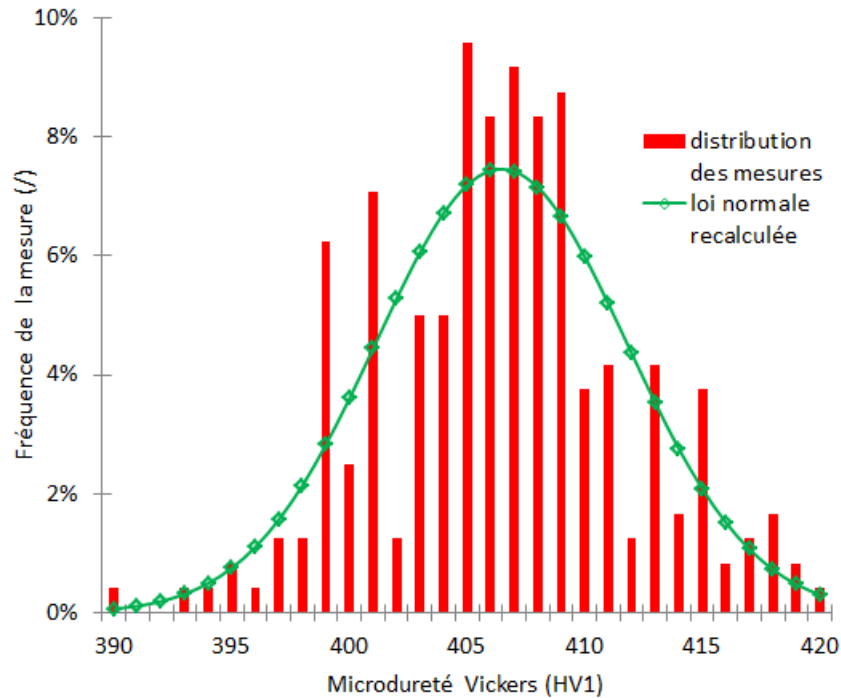


Figure II.23: Comparaison des fréquences de distribution d'une population de 240 mesures de microdureté Vickers et de celles déterminées par une loi normale de paramètres la moyenne et l'écart-type estimés sur cette population (état non-vieilli).

7.2. Instrument et échantillons

Les mesures de microdureté Vickers ont été faites en utilisant un microduromètre Tukon 1102 Wilson Hardness équipé du logiciel de contrôle et mesure Buehler OmniMet MHT. La charge utilisée d'1kg était maintenue 10s et les empreintes ont été mesurées à un grossissement de 1000. Les échantillons utilisés ont été découpés dans des blocs d'alliage vieillis sous différentes conditions sous forme de parallélépipèdes présentant une surface d'au moins $30 \times 10 \text{ mm}^2$ dont l'état de surface final correspond à un polissage mécanique avec une solution d'alumine de granulométrie $0,04 \mu\text{m}$.

- DANLEY R. L., 2002, New heat flux DSC measurement technique, *Thermochim. Acta*, vol. 395, issue 1–2, pages 201–208.
- DANOIX F. & AUGER P., 2000, Atom Probe Studies of the Fe–Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review, *Mater. Charact.*, vol. 44, issue 1–2, pages 177–201.
- DE GEUSER F., 2005, *Interprétation et traitement des données de sonde atomique tomographique: application à la précipitation dans les Al-Mg-Si*, thèse de doctorat, Université de Rouen
- DE GEUSER F. & LEFEBVRE W., 2011, Determination of matrix composition based on solute-solute nearest-neighbor distances in atom probe tomography, *Microsc. Res. Tech.*, vol. 74, issue 3, pages 257–263.
- DESCHAMPS A. & DE GEUSER F., 2011, On the validity of simple precipitate size measurements by small-angle scattering in metallic systems, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, issue 2, pages 343–352.
- DORIN T., 2013, *Microstructure et mécanismes de durcissements associés à la phase T1 dans un alliage Al-Li-Cu de troisième génération*, thèse de doctorat, Université de Grenoble
- FRANÇOIS D., 1984, Essais de dureté, *Tech. Ing.*, issue M123.
- GAULT B., MOODY M. P., CAIRNEY J. M. & RINGER S. P., 2012, *Analysis Techniques for Atom Probe Tomography in Atom Probe Microscopy*, Springer Series in Materials Science 160, Editions Springer.
- GAULT B., MOODY M. P., CAIRNEY J. M. & RINGER S. P., 2012b, *Specimen Preparation in Atom Probe Microscopy*, Springer Series in Materials Science 160, Editions Springer.
- GOERIGK G., HAUBOLD H.-G., LYON O. & SIMON J.-P., 2003, Anomalous small-angle X-ray scattering in materials science, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 36, issue 3, pages 425–429.
- GRENET J. & LEGENDRE B., 2011, Analyse calorimétrique différentielle à balayage à température modulée (DSC-TM), *Tech. Ing.*, issue P1206.
- HABIBI BAJGUIRANI H. R., 1993, *Contribution à l'étude des transformations structurales se développant dans l'alliage 15-5 PH, en particulier les mécanismes de précipitations durcissantes à base de Cu, par microscopie électronique en transmission et diffusion des rayons X aux petits angles. Relations avec les caractéristiques mécaniques.*, thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay
- HELLMAN O. C., VANDENBROUCKE J. A., RÜSING J., ISHEIM D. & SEIDMAN D. N., 2000, Analysis of Three-dimensional Atom-probe Data by the Proximity Histogram, *Microsc. Microanal.*, vol. 6, issue 05, pages 437–444.

- HENNION M. & MIREBEAU I., 1999, Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) et magnétisme: concepts et applications, J. Phys. IV, vol. 09, issue PR1, pages Pr1-51.
- HERNY E., 2006, *Caractérisation mécanique et étude des mécanismes de vieillissement thermique et thermomécanique de l'acier inoxydable martensitique 15-5 PH, soudé par faisceau d'électrons*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse
- HÖHNE G., HEMMINGER W. & FLAMMERSHEIM H.-J., 2003, *Differential Scanning Calorimetry*, Editions Springer.
- MILLER M. K. & BENTLEY J., 1990, APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels, Mater. Sci. Technol., vol. 6, issue 3, pages 285-292.
- POROD G., 1982, *General Theory in Small Angle X-ray Scattering*, GLATTER O. & KRATKY O., Editions Academic Press.
- RAUCH E. & DUFT A., 2005, Orientation maps derived from TEM diffraction patterns collected with an external CCD camera, Mater. Sci. Forum, vol. 495-497, pages 197-202.
- RAUCH E., VERON M., NICOLOPOULOS S. & BULTREYS D., 2012, Orientation and Phase Mapping in TEM Microscopy (EBSD-TEM Like): Applications to Materials Science, Solid State Phenom., vol. 186, pages 13-15.
- READING M., ELLIOTT D. & HILL V. L., 1993, A new approach to the calorimetric investigation of physical and chemical transitions, J. Therm. Anal., vol. 40, issue 3, pages 949-955.
- TANAKA M. & CHOI C. S., 1972, The Effects of Carbon Contents and Ms Temperature on the Hardness of Martensitic Fe-Ni-C Alloys, Trans. ISIJ, vol. 12, pages 16-25.

Chapitre III : Description qualitative de la microstructure du 15-5PH et de son évolution au cours du vieillissement

L'objectif de ce chapitre est de fournir au lecteur une description complète bien que qualitative de tous les éléments composant la microstructure de l'acier étudié afin qu'il puisse se familiariser avec chacun d'entre eux avant de décrire la manière dont ils évoluent lors du vieillissement de l'alliage. Ce chapitre renseignera également le lecteur sur l'impact de chaque élément de microstructure sur les propriétés mécaniques du matériau ainsi que sur leur tendance à l'évolution lors d'un vieillissement long à température moyenne, précisant ainsi l'enjeu et l'utilité de l'étude de l'évolution des divers composants de la microstructure. Nous décrivons ces différents composants en descendant les échelles de taille en commençant par la matrice avant de passer aux autres phases présentes dans l'alliage.

1. La matrice

Nous désignons par le terme générique de matrice la phase majoritaire de l'alliage qui est une solution solide principalement composée de fer et de chrome mais aussi en de moindres proportions de nickel, de manganèse, de silicium et d'autres éléments minoritaires. Cependant la matrice n'est pas une unité microstructurale, elle peut elle-même être décomposée en plusieurs subdivisions.

1.1. Anciens grains austénitiques et lattes de martensite

Les plus grands éléments composant la matrice sont les anciens grains austénitiques (Figure III.1). Ils sont aisément observables en microscopie optique (chapitre II). De ces observations, nous pouvons déduire qu'ils ne présentent pas d'anisotropie mais qu'ils présentent une large distribution de taille dont la moyenne est d'environ 25 μm .

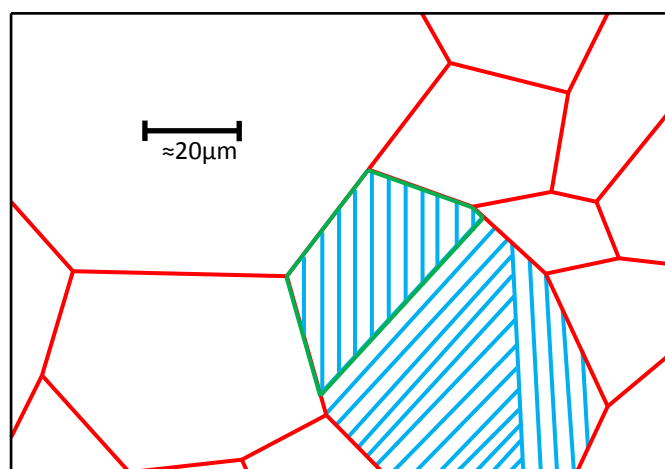


Figure III.1: Schéma représentant les diverses subdivisions de la matrice: les anciens grains austénitiques (en rouge), les paquets de lattes (en vert) et les lattes de martensite (en bleu)

Au sein de ces anciens grains austénitiques, on trouve des paquets de lattes de martensite qui correspondent à des groupements de lattes de martensite à l'intérieur desquels les lattes sont peu désorientées les unes par rapport aux autres. Ces paquets rassemblent quelques lattes parallèles (Figure III.1 et Figure III.2). Les lattes de martensite que l'on trouve à l'intérieur de ces paquets constituent les unités cristallographiques de notre alliage, ce qui signifie qu'elles sont constituées d'un cristal unique, bien que l'on puisse y observer une faible désorientation continue en son sein (Figure III.3) qui s'explique par la présence d'une importante densité de dislocations. La martensite de notre alliage est cubique centrée en raison de sa faible teneur en carbone et est donc d'un point de vue cristallographique de la ferrite contenant une grande quantité de défauts. Bien qu'observables en microscopie optique, les lattes et paquets de lattes sont plus aisément identifiables sur une cartographie d'orientations cristallographiques. Sur de telles images, l'épaisseur des lattes peut être estimée comme allant de un à quelques microns et leur longueur comme étant de l'ordre de la taille des anciens grains austénitiques.

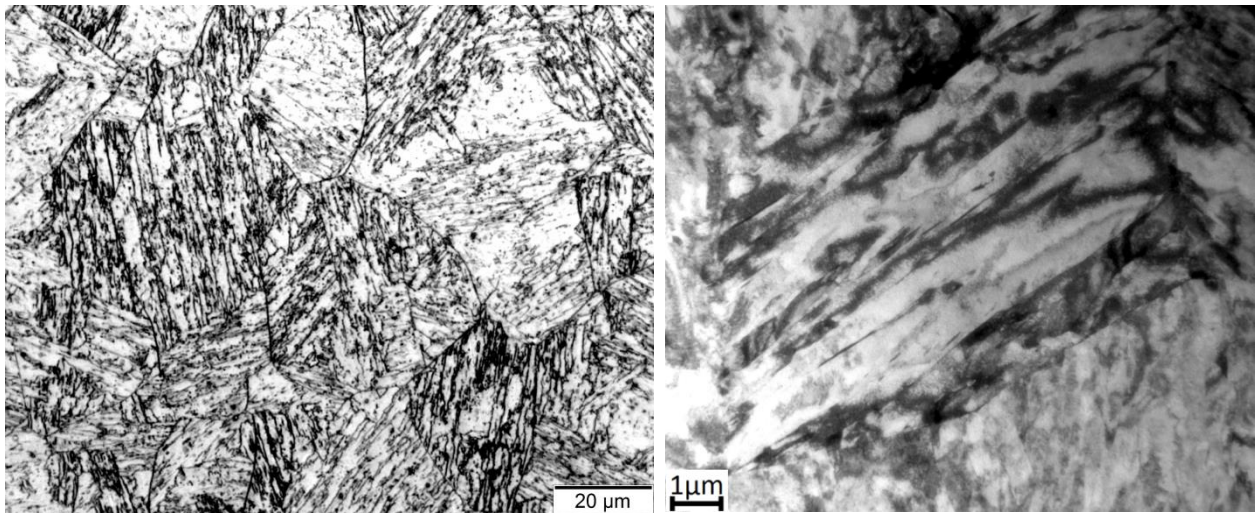


Figure III.2: A gauche : lattes et paquets de lattes de martensite observées au sein d'anciens grains austénitiques sur une micrographie optique d'un échantillon du matériau à l'état non-vieilli. A droite : lattes et paquets de lattes de martensite observées par microscopie électronique en transmission dans un échantillon vieilli 500h à 350°C.

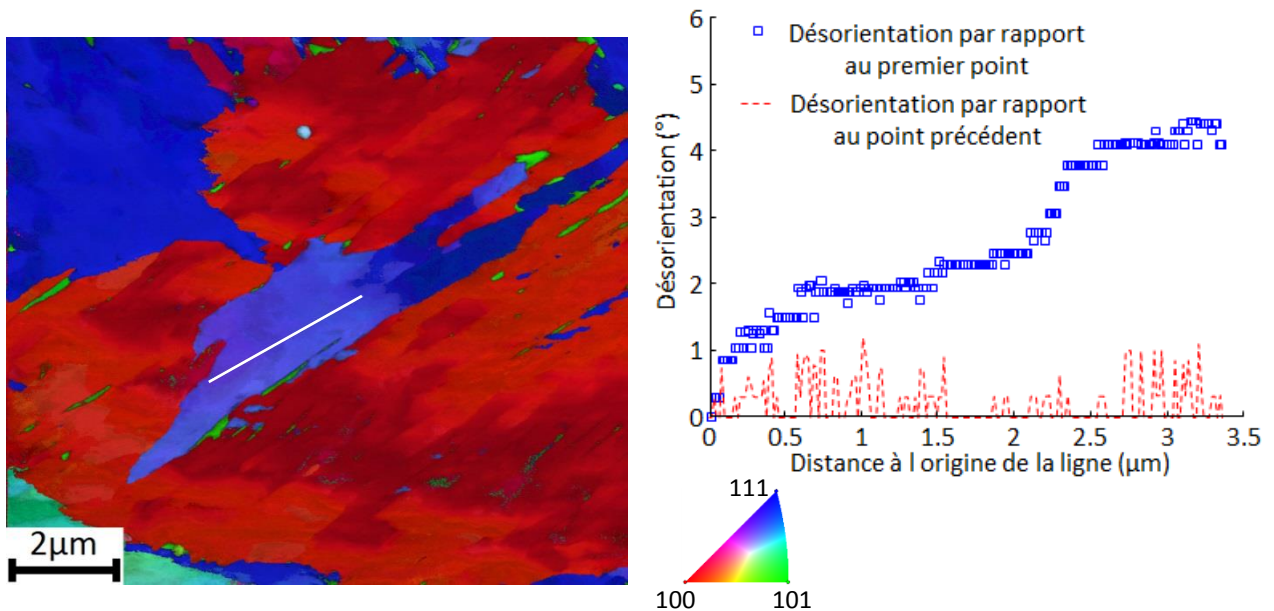


Figure III.3: Désorientation à l'intérieur d'une latte de martensite le long d'une ligne (graphique de droite) matérialisée en blanc sur la cartographie d'orientation cristallographique d'un échantillon non vieilli obtenu par la technique ACOM (image de gauche)

Les tailles de ces constituants de la microstructure peuvent influencer les propriétés du matériau (loi de Hall-Petch), cependant les températures relativement basses étudiées ici et l'ancrage des joints de grains et de lattes par des précipités (qui seront évoqués plus loin dans ce chapitre) nous font prédire peu voire pas d'évolution de ces éléments de la microstructure, ce qui a été confirmé par des micrographies optiques (Figure III.4) et des cartographies d'orientations cristallographiques par ACOM sur des états "très vieillis" (5000h@400°C et 10000h@350°C). L'évolution des lattes de martensite et de leurs regroupements ne sera donc pas approfondie par la suite.

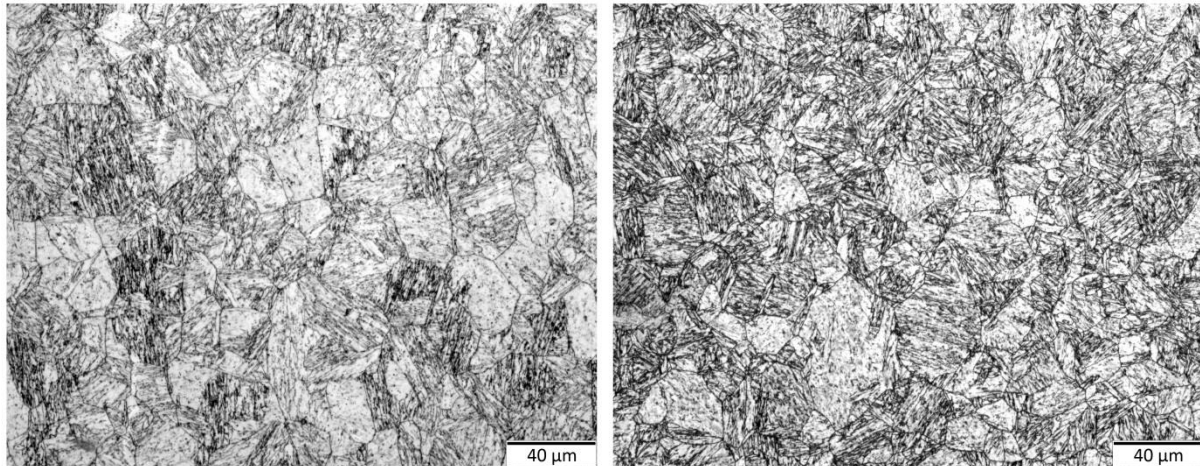


Figure III.4: Micrographies optiques de l'alliage à l'état non vieilli (à gauche) et vieilli 5000h à 400°C (à droite)

1.2. Démixtion de la matrice

Comme expliqué dans le chapitre I, au cours du vieillissement étant données la composition en chrome de notre alliage et les températures étudiées, sur le diagramme d'équilibre thermodynamique du binaire fer-chrome, nous nous trouvons sous la lacune de miscibilité. La matrice va donc se décomposer, c'est-à-dire que là où l'on avait une phase unique de composition uniforme, des fluctuations de composition vont apparaître et s'amplifier au cours du vieillissement donnant lieu, pour des stades de décomposition suffisamment avancés, à la formation de zones riches et d'autres pauvres en chrome par rapport à la composition moyenne de l'alliage. Ce phénomène peut être clairement visualisé sur des volumes de matière à différents stades de vieillissement analysés par sonde atomique tomographique, comme présenté en Figure III.5. Nous pouvons constater sur cette figure que la démixtion dans l'état vieilli 15000h à 350°C, qui est l'un des états étudiés dans lesquels elle est la plus avancée, bien que visible est très loin d'avoir atteint l'équilibre (matériau biphasé α/α').

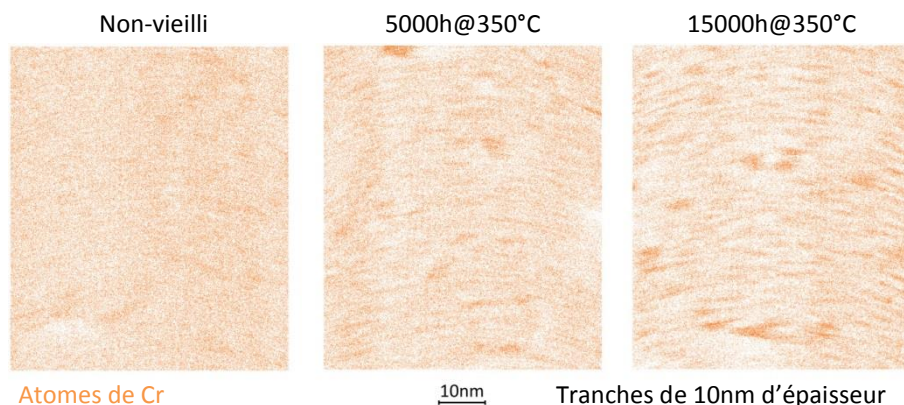


Figure III.5: Volumes ($10 \times 60 \times 70 \text{ nm}^3$) obtenus par sonde atomique tomographique où nous avons représenté uniquement les atomes de chrome (chaque atome est représenté par un point orange) pour différents temps de vieillissement à 350°C

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I, cette démixtion de la matrice va rendre le déplacement des dislocations de plus en plus difficile au fil de son avancement. Cette transformation va donc avoir un impact majeur sur les propriétés mécaniques de l'alliage, augmentant sa résistance (ce qui se traduit par une augmentation de la dureté, de la limite d'élasticité et de la résistance à la traction) et diminuant sa ductilité (ce qui

se traduit par une diminution de la ténacité, de la résilience, de la température de transition ductile/fragile et de l'allongement à rupture). La démixtion de la matrice constitue donc l'objet central de cette étude puisqu'elle a une influence prépondérante sur les propriétés mécaniques du matériau (chapitre I), les chapitres VI et VII sont consacrés à l'étude de son évolution et de son lien avec les propriétés mécaniques.

1.3. De nombreuses dislocations

Le 15-5PH étant un acier martensitique, il contient un grand nombre de défauts cristallins, parmi lesquels les plus importants d'un point de vue propriétés mécaniques sont les dislocations. H. R. Habibi Bajguirani (HABIBI BAJGUIRANI, 1993) a estimé la densité de dislocations dans ce type d'aciers comme étant supérieure à environ 10^{12}cm^{-2} , ce qui est bien plus que dans la plupart des autres alliages métalliques. Il n'est donc pas étonnant que chaque volume analysé en sonde atomique tomographique contienne au moins une dislocation, ce qui nous a permis d'examiner la composition dans le voisinage de ce type de défaut. Les dislocations peuvent être identifiées dans les échantillons d'acier analysés par sonde atomique tomographique par la présence d'azote et niobium (détection d'ions moléculaires NbN^+ et NbN^{2+} , Figure II.18) ségrégués sur celles-ci.

Nous remarquons que dans notre alliage, du chrome précipite dans des proportions non négligeables sur les dislocations, matérialisées par les alignements d'isosurfaces vertes représentant les isoconcentrations de 0,3%at de NbN (Figure III.6). Ce fait témoigne d'une répartition non-aléatoire des atomes de chrome déjà à l'état non-vieilli et explique donc également que les diverses techniques de caractérisation utilisées pour décrire la démixtion de la matrice ne détectent pas une solution solide de composition uniforme en chrome dans cet état.

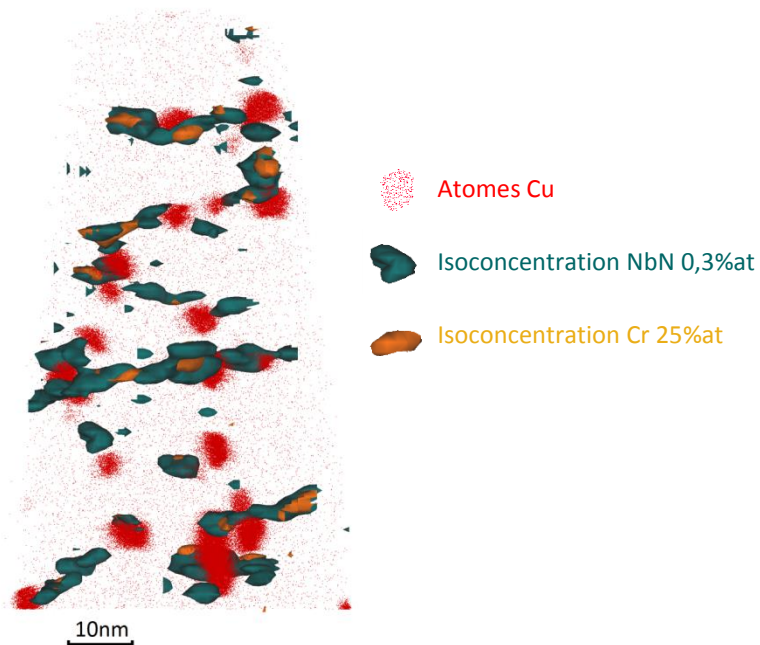


Figure III.6: Observation de dislocations ancrées sur des précipités de cuivre dans un échantillon non-vieilli analysé par APT

Les dislocations étant majoritairement responsables de la plasticité du matériau, il est évident qu'une ségrégation sur ces dernières, susceptible de les épingler, peut avoir

des conséquences sur les propriétés mécaniques. De plus, cette ségrégation de chrome formant déjà un début de décomposition de la matrice (présence de fluctuations de faible étendue spatiale et d'amplitude assez importante), il est utile de s'intéresser à l'évolution de celle-ci. Cependant, il sera difficile de faire mieux qu'une description qualitative de l'évolution de la composition locale en chrome sur les dislocations et avec une très faible statistique. Si évolution il y a, elle sera confondue dans nos mesures avec l'évolution de la démixtion de la matrice et ne pourra pas en être séparée.

2. De l'austénite en faible quantité

Bien que le 15-5PH fasse partie de la catégorie des aciers martensitiques, il contient tout de même une faible fraction volumique d'austénite. Une faible quantité de cette austénite est de l'austénite résiduelle, ce qui signifie qu'elle ne s'est pas transformée en martensite lors de la trempe suivant le traitement d'austénitisation. La majeure partie de l'austénite présente dans le matériau à l'état non vieilli est de l'austénite de réversion qui se forme, comme son nom l'indique, par réversion lors du traitement de précipitation du cuivre de la martensite formée à la trempe (Figure III.7). La réversion de l'austénite peut alors se produire à l'interface martensite/austénite résiduelle ou alors aux joints de lattes et de d'anciens grains enrichis en éléments gammagènes comme le nickel et le manganèse (DMITRIEVA *et al.*, 2011), (RAABE *et al.*, 2013). La question de la formation de l'austénite présente dans le 15-5PH sera détaillée dans le chapitre V.

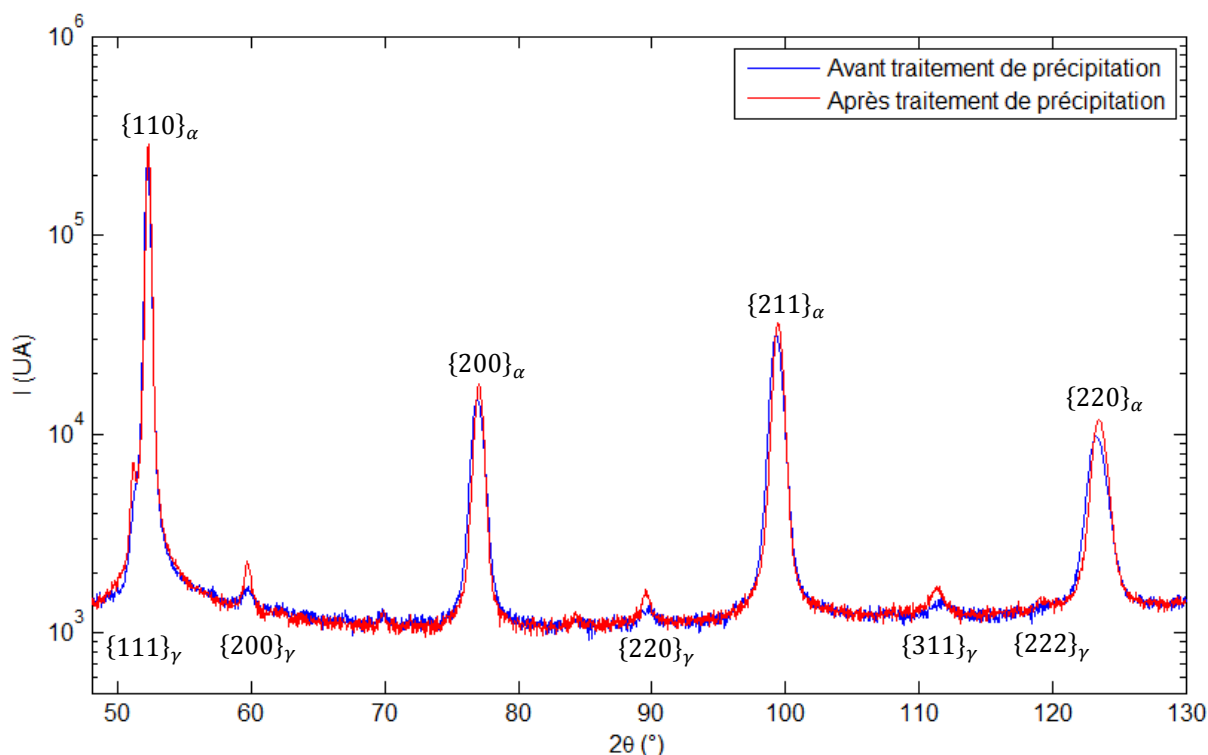


Figure III.7: Comparaison de l'intensité de rayons X diffractée par un échantillon du matériau avant le traitement de précipitation à 505°C (en bleu) et d'un échantillon ayant subi ce traitement (en rouge)

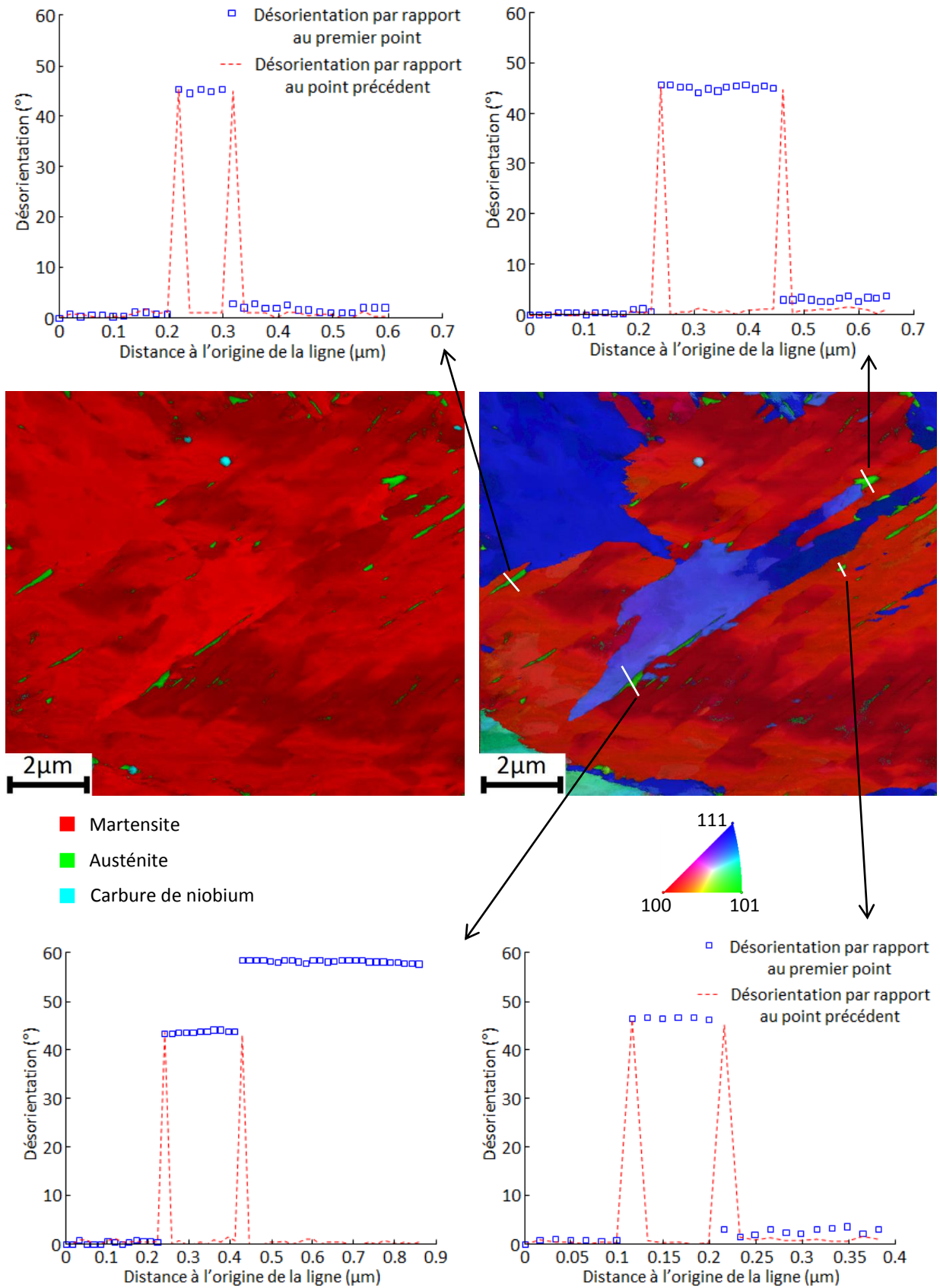


Figure III.8: Désorientations entre l'austénite et la martensite adjacente le long d'une ligne dans un échantillon non vieilli. Les lignes suivant lesquelles les désorientations sont mesurées sont matérialisées en blanc sur la cartographie d'orientations (image au milieu à droite) et les îlots d'austénite sont identifiés en vert sur la cartographie de phases (image au milieu à gauche), cartographies toutes deux obtenues par ACOM.

L'origine de cette phase explique sa localisation, sa morphologie et son orientation cristallographique que nous avons pu étudier par l'intermédiaire de la technique ACOM en microscopie électronique à transmission. L'austénite de réversion est majoritairement située entre les lattes de martensite et possède donc une morphologie effilée (Figure III.8). De plus elle possède une relation d'orientation avec la martensite qui l'entoure. Cette relation d'orientation est proche des relations classiques de Kurdjumow-Sachs (KS) et de Nishiyama-Wassermann (NW) comme nous le montrerons au chapitre V (KURDJUMOW *et al.*, 1930).

L'austénite ayant des propriétés mécaniques très différentes de celles de la martensite, elle a un impact assez favorable sur celles du matériau puisqu'elle lui octroie un regain de ductilité. La réaction de réversion de la martensite étant susceptible de se poursuivre lentement lors du vieillissement et l'influence de la fraction volumique, de la morphologie et de la localisation de cette austénite sur les propriétés mécaniques étant conséquente, il est important d'étudier dans quelles mesures cette phase évolue, ce qui sera détaillé dans le chapitre V.

3. Quelques carbures

Parmi les précipités présents dans le 15-5PH, les plus gros sont des carbures. On peut classer ces carbures en deux groupes : les carbures de niobium et les carbures de chrome. La présence des carbures de niobium est intentionnelle puisque, comme expliqué dans le chapitre I, elle permet de piéger le carbone empêchant ainsi la plupart des atomes de carbone initialement en solution solide dans la matrice de participer à la formation de carbures de chrome. Cependant, malgré la précipitation de ces carbures, quelques carbures de chrome, se forment tout de même. Ces carbures de chrome eux ne sont pas souhaités puisqu'ils diminuent localement la composition en chrome et abaissent donc la résistance du matériau à la corrosion.

Les carbures de niobium peuvent être aisément observés en microscopie électronique à transmission (Figure III.9). On peut déduire de tels clichés que ces précipités sont sphériques et d'un diamètre moyen d'environ 200 à 300nm. La présence de ces précipités est également confirmée par des mesures de diffraction des rayons X puisque l'on détecte des pics de faible intensité correspondants à la phase cubique face centrée NbC (Figure III.10). De plus, la très faible intensité de ces pics nous dit que la fraction volumique de cette phase est elle aussi très faible.

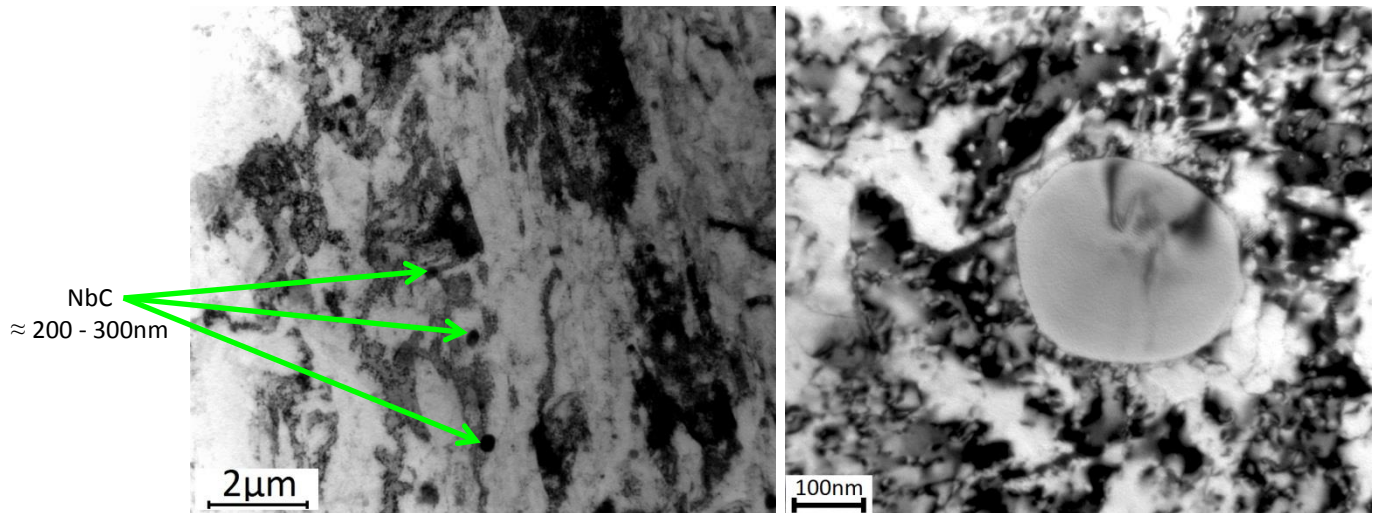


Figure III.9: Carbures de niobium observés en microscopie électronique à transmission dans un échantillon non-vieilli

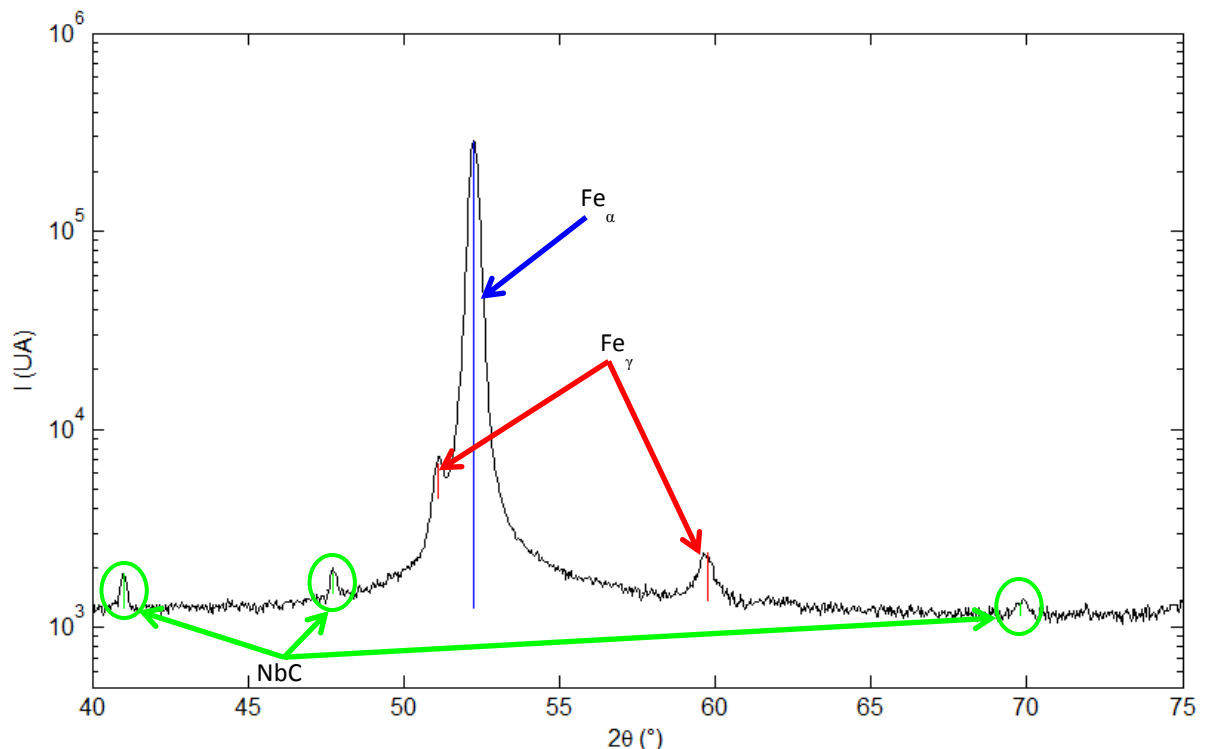


Figure III.10: Pics de faible intensité correspondant à une phase NbC en DRX

Les carbures de chrome sont plus petits que les carbures de niobium et moins nombreux puisqu'ils se forment à partir du carbone résiduel dans la matrice. Nous avons pu observer quelques-uns de de ces précipités dans certains volumes analysés en sonde atomique tomographique (Figure III.11). Ces précipités semblent se former aux joints de lattes et avoir des tailles de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

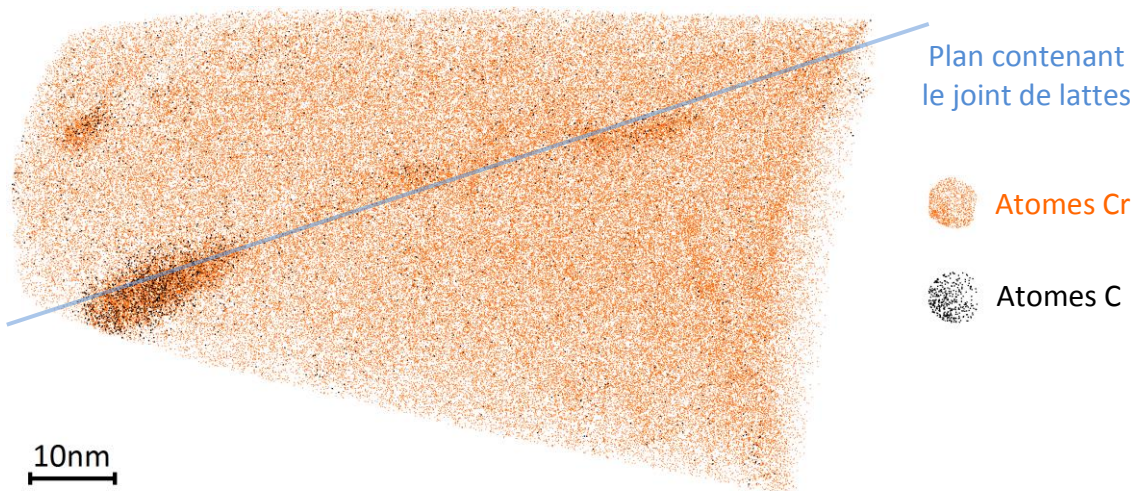


Figure III.11: Carbure de chrome d'une dizaine de nanomètres observé à un joint de lattes en sonde atomique tomographique dans un échantillon vieilli 1000h à 350°C

La faible fraction volumique de ces carbures fait que ces précipités ont une influence négligeable sur les propriétés mécaniques de l'alliage. De plus la teneur en carbone résiduel de la matrice voisine de zéro et la relativement grande stabilité thermique des carbures font que ces précipités n'évolueront pas de manière significative lors des vieillissements jusqu'à 420°C. Nous n'approfondirons donc pas le devenir de ces précipités au cours des vieillissements étudiés ici.

4. Des précipités durcissants au cuivre

Cet alliage faisant parti de la famille des aciers à précipitation durcissante et contenant du cuivre, les précipités présents en plus grand nombre sont de petits précipités de cuivre. Ils apparaissent lors du dernier traitement thermique avant l'état de réception. Le compromis alors obtenu entre leur taille et leur densité numérique contrôle le niveau de résistance du matériau à l'état non-vieilli ($R_m = 1200\text{MPa}$ dans notre cas), il est donc important d'avoir une caractérisation complète de ces précipités et aussi de savoir s'ils évoluent au cours des vieillissements puisque leur influence sur les propriétés mécaniques est de premier ordre (augmentation de la microdureté Vickers de l'alliage d'environ 335HV1 à 406HV1).

Les paragraphes qui suivent traitent de la caractérisation de ces précipités à l'état non-vieilli par l'utilisation de microscopie électronique à transmission et sonde atomique tomographique.

4.1. Taille, morphologie, localisation et fraction volumique

Par l'intermédiaire de l'imagerie conventionnelle en microscopie électronique à transmission, nous avons pu observer que les précipités de cuivre sont petits (10 à 15nm de diamètre pour les plus gros), d'apparence sphérique et finement répartis dans la matrice (Figure III.12) comme cela avait déjà été rapporté par H.R. Habibi Bajguirani (HABIBI BAJGUIRANI, 2002).

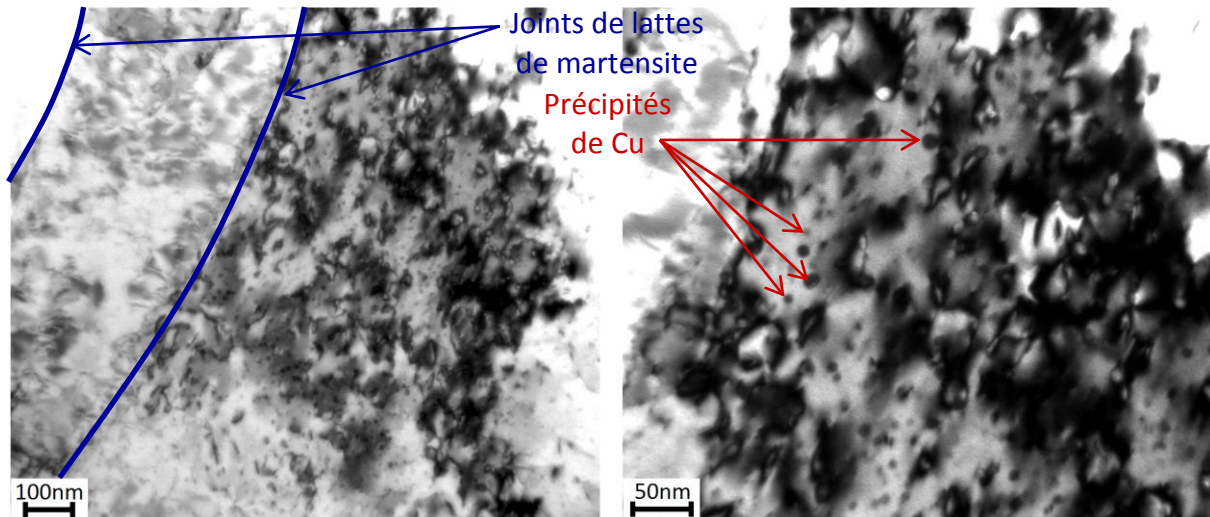


Figure III.12: Observation de précipités de cuivre (sphéroïdes gris) dans une latte de martensite (gris – noir) en microscopie électronique en transmission dans un échantillon non vieilli. Grandissement de 100000 à gauche et 250000 à droite

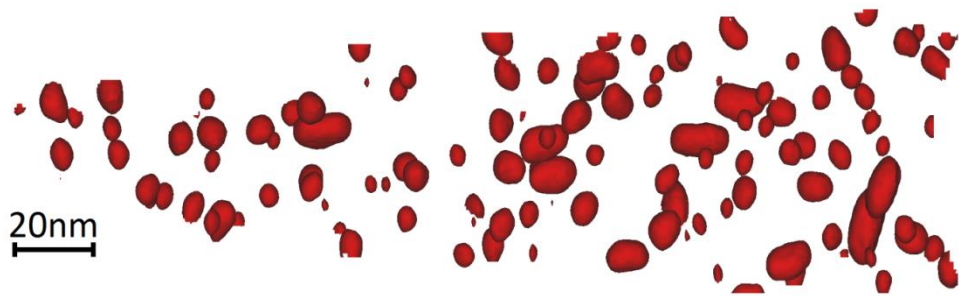


Figure III.13: Matérialisation des précipités de cuivre par des surfaces d'isoconcentration à 10%at de cuivre dans un volume de matière non vieillie analysée par sonde atomique tomographique

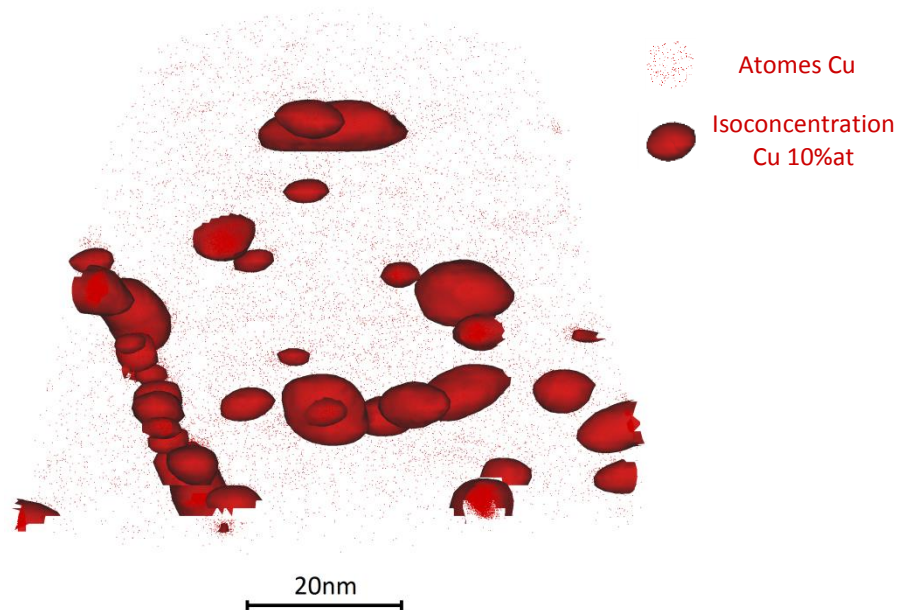


Figure III.14: Précipitation hétérogène du cuivre (précipités représentés par des surfaces d'isoconcentration à 10%at en cuivre) sur un joint de grain dans un volume de matière vieillie 10000h à 350°C observée en sonde atomique tomographique.

Lors de quelques analyses en sonde atomique tomographique, nous avons rencontré des surdensités de précipités. Les précipités appartenant à ces surdensités sont toujours tous contenus dans un plan. La Figure III.14 nous montre l'une de ces surdensités de précipités de cuivre dans un volume de matière vieillie 10000h à 350°C. Nous avons conclu de ces observations que ces précipités alignés matérialisent des joints de lattes ou de grains et donc que, bien que les observations en microscopie électronique en transmission laissent penser que les précipités de cuivre sont tous finement dispersés dans la matrice, ces précipités ont également germés de manière hétérogène sur les interfaces cristallographiques.

Un volume de matière non vieillie analysée par sonde atomique tomographique confirme la petite taille de ces précipités ainsi que leur morphologie plutôt sphérique (Figure III.13). Nous avons déterminé la distribution de tailles des précipités contenus dans ce volume en faisant deux hypothèses :

- L'interface d'un précipité de cuivre avec la matrice est représentée par une isoconcentration en cuivre à 10%at (valeur permettant de délimiter clairement les précipités de la matrice)
- Les précipités de cuivre peuvent être assimilés à des sphères de volume égal à celui des surfaces closes représentant les isoconcentrations

L'histogramme de rayons des précipités ainsi obtenu est représenté en Figure III.15. Sur cette figure, on remarque que cette distribution est assez proche d'une distribution lognormale de moyenne 3,1nm et d'écart-type 0,32 (valeurs obtenues par fit des données SANS, chapitres IV et V). Nous avons également obtenu, en dénombrant les précipités de cuivre dans ce volume, l'ordre de grandeur de leur densité numérique qui est d'environ $1,8 \cdot 10^{23}$ particules/m⁻³, ce qui correspondrait donc à une fraction volumique d'environ 2,3%. Cette valeur est cohérente avec la fraction volumique déterminée en diffusion aux petits angles d'environ 3,5% si l'on tient compte de la faible statistique des analyses de sonde atomique tomographique (d'une dizaine à une centaine de précipités par analyse) et du fait que la sonde atomique tomographique ne prend pas en compte les surdensités de précipités aux joints de grains mentionnées plus haut. Nous devons également noter ici que les tailles ainsi mesurées et la fraction volumique estimée dépendent du seuil d'isoconcentration en cuivre (10%at) qui a été choisi pour représenter les précipités. En effet, le choix d'une concentration plus faible aurait décalé l'histogramme vers les plus grandes tailles et conduit à une fraction volumique plus importante alors qu'à l'inverse une concentration plus élevée aurait décalé l'histogramme vers les petites tailles et conduit à une fraction volumique plus faible.

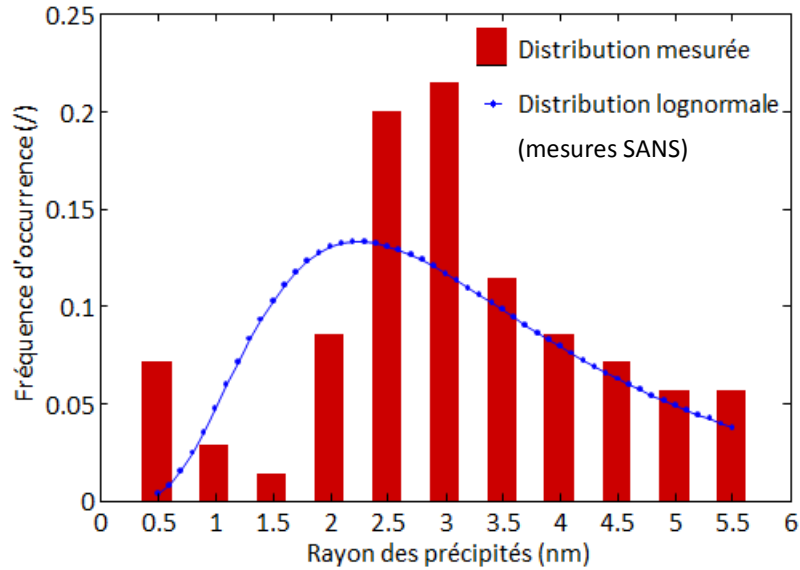


Figure III.15: Histogramme de distribution des rayons des précipités de cuivre dans le volume de matière non vieillie analysée par APT

4.2. Composition

Nous nous sommes également intéressés à la composition des précipités de cuivre par l'intermédiaire de proxigrammes (chapitre II). Nous pouvons remarquer que sur le proxigramme présenté en Figure III.16 le 0 de l'axe des distances ne correspondant pas à la valeur d'isoconcentration choisie pour les surfaces représentant les précipités de cuivre (10%at). Ceci est dû aux interpolations nécessaires au lissage des surfaces d'isoconcentration. Sur ce type de représentation de la composition moyenne à travers l'interface des précipités (Figure III.16), nous observons tout d'abord que ces derniers sont composés d'au moins 80%at de cuivre à cœur mais aussi qu'ils possèdent une interface diffuse (même compte-tenu d'un possible biais dû au proxigramme).

Nous remarquons que ce caractère diffus de l'interface peut s'expliquer par la présence d'une coquille autour des précipités. Cette coquille est riche en nickel et manganèse à l'état non vieilli, ce qui se voit très bien si l'on zoome sur le proxigramme présenté ci-dessus (Figure III.17). Un enrichissement en nickel et manganèse au niveau des précipités de cuivre peut également être observé directement sur les représentations du volume analysé faisant apparaître les atomes de cuivre, de nickel et de manganèse seuls (Figure III.18), mais il est alors difficile de distinguer que cet enrichissement n'est présent qu'autour des précipités.

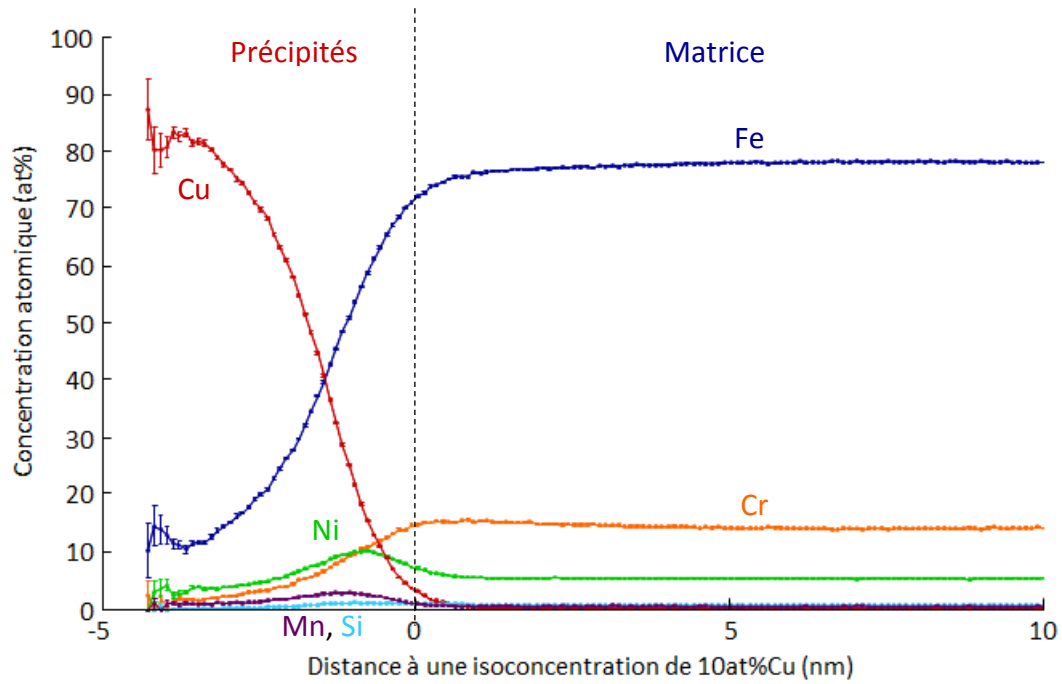


Figure III.16: Proxigramme calculé sur toutes les surfaces d'isoconcentration à 10at% de cuivre contenues dans le volume de matière non vieillie analysée par sonde atomique tomographique

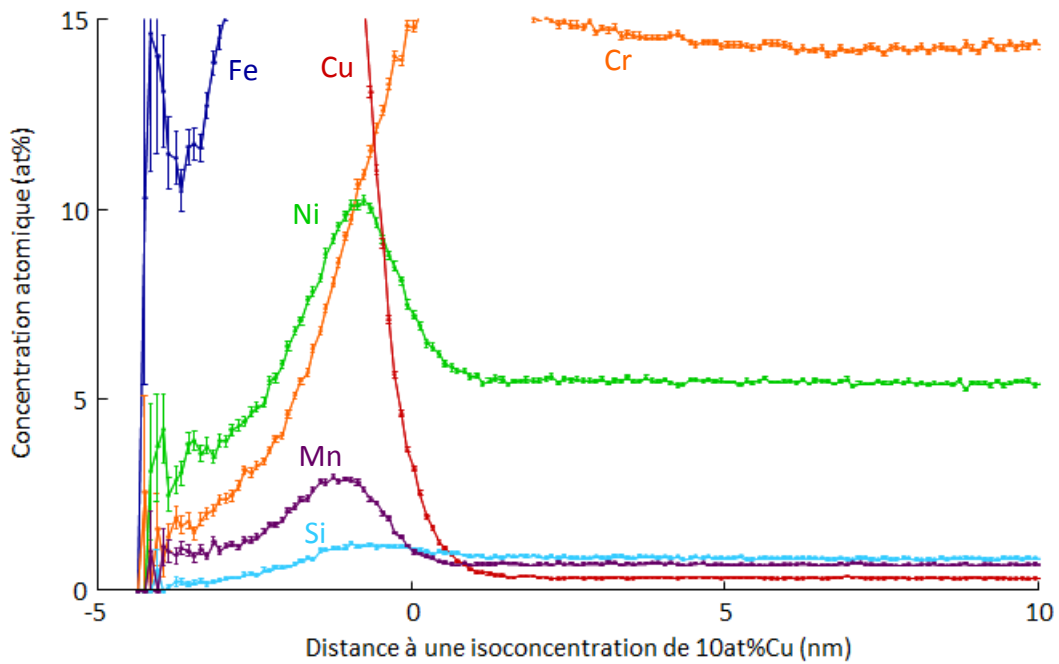


Figure III.17: Zoom sur les basses concentrations du proxigramme calculé sur les surfaces d'isoconcentration à 10at% en cuivre présentes dans le volume de matière non-vieillie analysée par sonde atomique tomographique

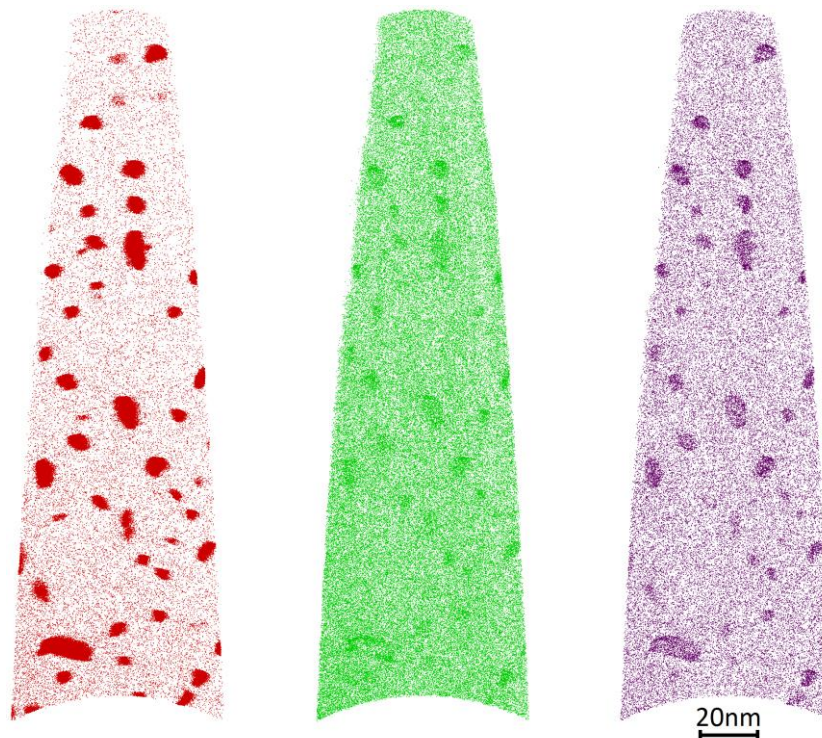


Figure III.18: Représentation des positions des atomes de cuivre, nickel et manganèse (respectivement de gauche à droite) dans une tranche de 15nm d'épaisseur du volume de matière non vieillie analysée par sonde atomique tomographique

5. Des précipités intermétalliques : la phase G

Au cours du vieillissement va apparaître une nouvelle catégorie de précipités qui sont des composés intermétalliques connus dans les aciers sous le nom de phase G. Nous remarquons en examinant les données de sonde atomique tomographique des échantillons à longs temps de vieillissement deux populations de ce type de précipités (Figure III.19) : une de taille voisine de celle des précipités de cuivre et toujours liée à ces derniers et une autre de taille plus petite. Cet aspect sera traité plus en détails dans le chapitre V. Sur l'image de gauche de la Figure III.19, nous observons en plus des précipités de cuivre, matérialisés par les surfaces d'isoconcentration à 10%at de cuivre, des amas de cuivre dont la composition en cet élément n'excède pas 2%at qui correspondent aux plus petits précipités de phase G. Nous constatons que ces précipités sont principalement composés de nickel, silicium et manganèse (Figure III.19). De plus, en considérant le proxigramme (Figure III.20) établi à partir de toutes les surfaces d'isoconcentration à 8%at en silicium, nous pouvons remarquer que la composition mesurée pour ces précipités correspond à celle du composé défini $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$ à quelques substitutions près (des atomes de fer, chrome et cuivre peuvent se substituer au nickel et au manganèse) que l'on identifie couramment à la phase G (Lo *et al.*, 2009), (Li *et al.*, 2014), (YAN *et al.*, 2009), (HU *et al.*, 2011), (CHAUDOUET *et al.*, 1983).

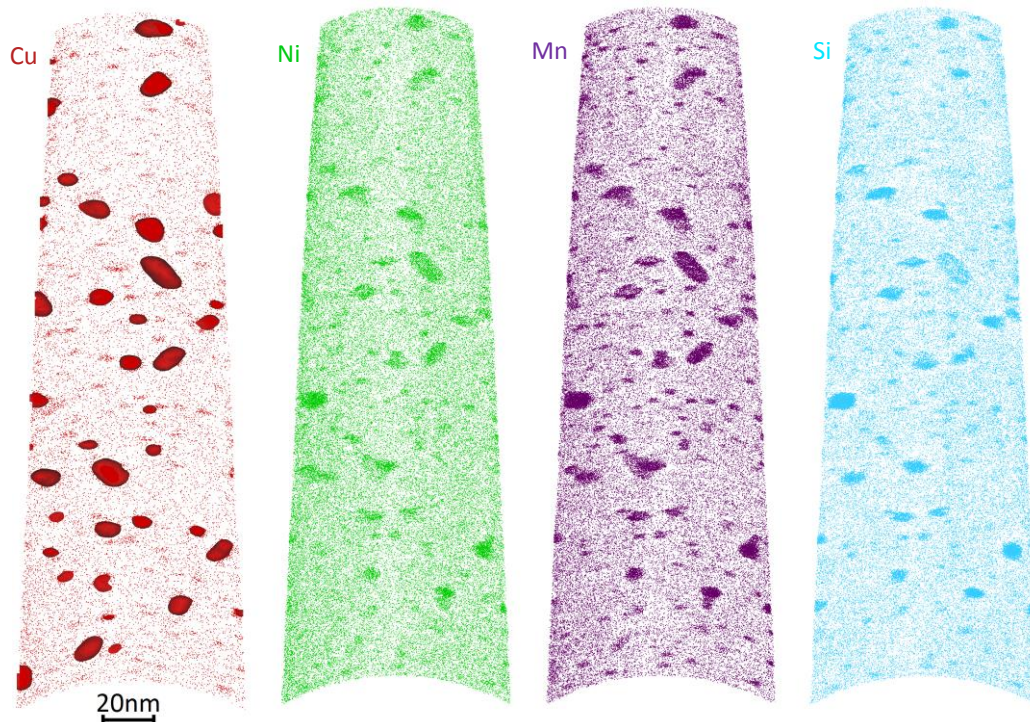


Figure III.19: Images d'une tranche de 15nm d'épaisseur du volume de matière vieillie 15000h à 350°C analysée par sonde atomique tomographique. L'image de gauche représente l'emplacement des atomes de cuivre et les surfaces d'isoconcentration à 10%at de cuivre matérialisant les précipités et les autres de gauche à droite respectivement les positions des atomes de nickel, manganèse et silicium.

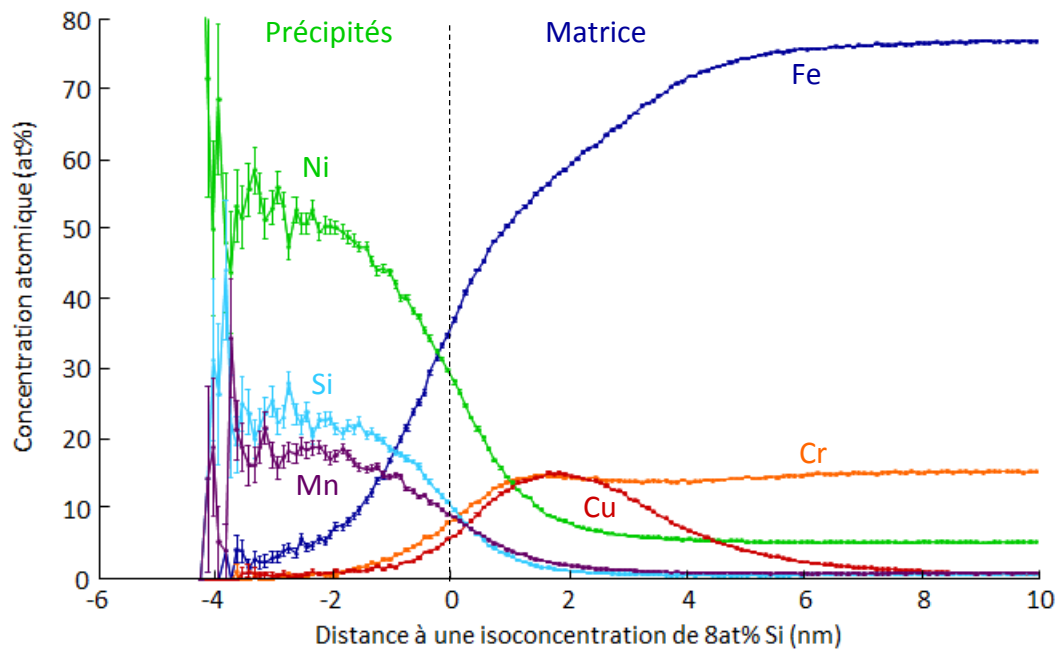


Figure III.20: Proxigramme calculé sur les surfaces d'isoconcentration à 8%at de silicium dans un volume de matière vieillie 15000h à 350°C

Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans le chapitre I, l'effet de cette précipitation sur les propriétés mécaniques est controversé au sein de la communauté des métallurgistes. La phase G apparaissant au cours du vieillissement et son effet sur

les propriétés n'étant pas clairement établies ou infirmées, nous avons étudié l'évolution de cette phase qui sera détaillée au chapitre V.

Conclusion

Nous venons donc de voir que la microstructure du 15-5PH dans son état de réception, que nous nommons état non-vieilli, se compose de martensite en lattes regroupées en paquets à l'intérieur des anciens grains austénitiques. A certaines des interfaces cristallographiques, nous trouvons de l'austénite, principalement issue de la réversion de la martensite lors du traitement de précipitation du cuivre. Des carbures de niobium sphériques d'un rayon de l'ordre de la centaine de nanomètre sont également présents. A plus faible échelle nous trouvons des précipités de cuivre de quelques nanomètres de rayon ainsi que de nombreuses dislocations sur lesquelles ont précipité du chrome. Nous avons également vu qu'au cours du vieillissement apparaissent à cette échelle des précipités de phase G (intermétallique riche en nickel, silicium et manganèse) ainsi que des fluctuations de la composition résultant de la démixtion de la matrice martensitique.

Nous nous intéresserons par la suite aux éléments de microstructure susceptibles d'évoluer et plus particulièrement à ceux dont la possible évolution aurait un impact non négligeable sur les propriétés mécaniques de l'alliage, c'est-à-dire l'austénite de réversion, les précipités de cuivre et de phase G et bien sûr la démixtion de la matrice.

Pour mener cette étude, nous utiliserons de nombreuses techniques qui, couplées les unes aux autres, permettent une caractérisation la plus complète possible des évolutions de la microstructure et la prévision du comportement mécanique de l'alliage.

- CHAUDOUET P., MADAR R., FRUCHART R. & LAMBERT B., 1983, Etude de nouveaux précipités ternaires de métaux de transition isostructuraux des phases G, Ni₁₆Mn₆P₇, Ni₁₆Mn₆As₇, Mater. Res. Bull., vol. 18, issue 6, pages 713-719.
- DMITRIEVA O., PONGE D., INDEN G., MILLAN J., CHOI P., SIETSMA J. & RAABE D., 2011, Chemical gradients across phase boundaries between martensite and austenite in steel studied by atom probe tomography and simulation, Acta Mater., vol. 59, issue 1, pages 364-374.
- HABIBI BAJGUIRANI H. R., 1993, *Contribution à l'étude des transformations structurales se développant dans l'alliage 15-5 PH, en particulier les mécanismes de précipitations durcissantes à base de Cu, par microscopie électronique en transmission et diffusion des rayons X aux petits angles. Relations avec les caractéristiques mécaniques.*, thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay
- HABIBI BAJGUIRANI H. R., 2002, The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5 PH stainless steel, Mater. Sci. Eng. A, vol. 338, issue 1-2, pages 142-159.
- HU B., XU H., LIU S., DU Y., HE C., SHA C., ZHAO D. & PENG Y., 2011, Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Mn-Ni-Si system, Calphad, vol. 35, issue 3, pages 346-354.
- KURDJUMOW G. & SACHS G., 1930, Über den Mechanismus der Stahlhärtung, Z. Für Phys., vol. 64, issue 5-6, pages 325-343.
- LI S., WANG Y., WANG X. & XUE F., 2014, G-phase precipitation in duplex stainless steels after long-term thermal aging: A high-resolution transmission electron microscopy study, J. Nucl. Mater., vol. 452, issue 1-3, pages 382-388.
- LO K. H., SHEK C. H. & LAI J. K. L., 2009, Recent developments in stainless steels, Mater. Sci. Eng. R Rep., vol. 65, issue 4-6, pages 39-104.
- RAABE D., SANDLÖBES S., MILLAN J., PONGE D., ASSADI H., HERBIG M. & CHOI P.-P., 2013, Segregation engineering enables nanoscale martensite to austenite phase transformation at grain boundaries: A pathway to ductile martensite, Acta Mater., vol. 61, issue 16, pages 6132-6152.
- YAN X., GRYTSIV A., ROGL P., POMJAKUSHIN V. & XUE X., 2009, On the crystal structure of the Mn-Ni-Si G-phase, J. Alloys Compd., vol. 469, issue 1-2, pages 152-155.

Chapitre IV : Espace direct et espace réciproque : deux visions complémentaires

Au cours de ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques respectives des techniques de caractérisation travaillant dans l'espace direct, comme la sonde atomique tomographique, d'une part et dans l'espace réciproque, comme la diffusion aux petits angles, d'autre part. Nous montrerons ensuite que l'association de ces techniques permet le recoupement de mesures et/ou l'obtention d'informations complémentaires. Enfin, nous utiliserons les deux représentations pour présenter les modèles utilisés pour décrire les précipités de cuivre, dans la partie 2, et la démixtion de la matrice fer-chrome, dans la partie 3.

1. Caractérisations dans l'espace direct et réciproque

Les techniques travaillant dans l'espace direct et celles travaillant dans l'espace réciproque ont chacune leurs avantages et inconvénients que nous exposons ici. La combinaison des avantages de ces deux types de techniques permet d'obtenir une caractérisation plus aboutie des microstructures. Nous montrons dans cette partie qu'une comparaison directe peut être obtenue entre les résultats de sonde atomique tomographique et de diffusion aux petits angles pour observer les mêmes petits objets. Nous justifions ainsi que l'association de ces deux techniques, déjà utilisée dans de précédentes études (DESCHAMPS *et al.*, 2001), (LEITNER *et al.*, 2004), (PEREZ *et al.*, 2005), (PING *et al.*, 2005), (VINCENT *et al.*, 2008), (PERRIER *et al.*, 2012), (BERGNER *et al.*, 2013), permet bien, en exploitant les avantages de chaque technique, d'obtenir une caractérisation de la microstructure plus aboutie.

1.1. Caractérisation dans l'espace direct : une visualisation immédiate mais très localisée

Une caractérisation à l'échelle nanométrique du matériau étudié dans l'espace direct peut être obtenue, entre autres, par sonde atomique tomographique. L'avantage principal de la caractérisation dans l'espace direct est la visualisation directe (une fois le volume analysé reconstruit dans le cas de la sonde atomique tomographique) des éléments de petite taille composants la microstructure. Ainsi, les précipités peuvent être identifiés d'un simple coup d'œil sur des représentations du volume ne laissant apparaître que les éléments contenus dans ces derniers. La Figure IV.1 en est un exemple, nous pouvons immédiatement établir de l'observation de ces images qu'il y a deux types de précipités dans le matériau vieilli : des précipités riches en cuivre entourés d'une couronne riche en nickel et manganèse et dans une moindre mesure en silicium (les précipités de cuivre) et d'autres riches en nickel, silicium et manganèse (la phase G). Au besoin, ces précipités peuvent être soulignés par des surfaces d'isoconcentration délimitant, pour une valeur seuil fixée par l'utilisateur, les zones riches et les zones pauvres en un élément particulier. La Figure IV.2 illustre cette matérialisation des précipités de cuivre dans le volume présenté en Figure IV.1 avec une valeur d'isoconcentration fixée à 10%at en cuivre. Des informations sur la composition à l'échelle locale peuvent également être obtenues très simplement en dénombrant les atomes de chaque espèce dans une petite boîte que l'on déplace dans le volume analysé.

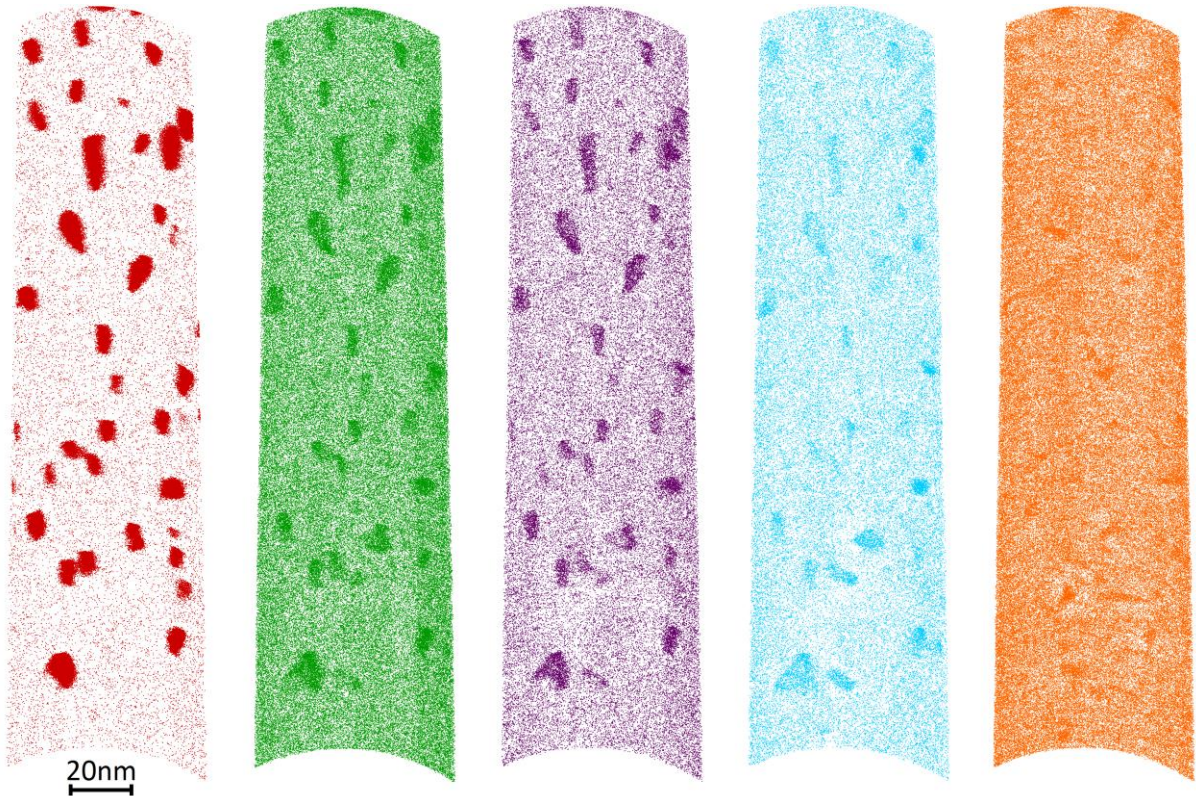


Figure IV.1: Images d'une tranche de 15nm d'épaisseur d'un volume de matière vieillie 2000h à 350°C analysé en sonde atomique tomographique. De gauche à droite les images représentent les atomes de cuivre, nickel, manganèse, silicium et chrome.

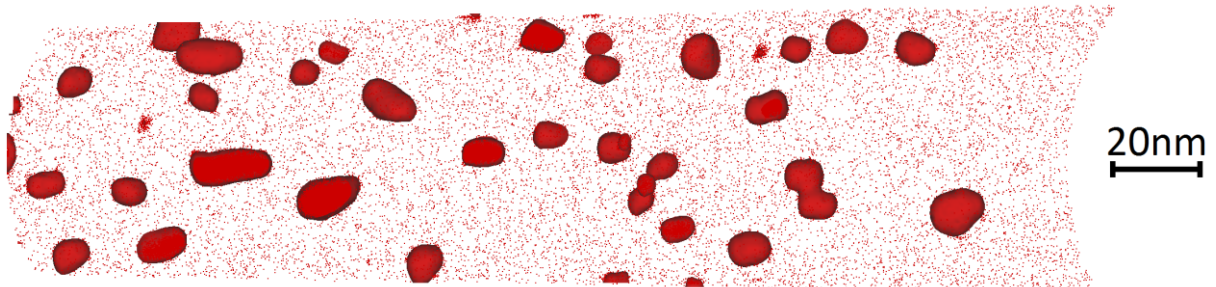


Figure IV.2: Image d'une tranche de 15nm d'épaisseur d'un volume de matière vieillie 2000h à 350°C analysé en sonde atomique tomographique représentant les atomes de cuivre dans laquelle les précipités de cuivre ont été soulignés par des surfaces d'isoconcentration en cuivre (10%at).

Le plus gros désavantage des techniques d'imagerie des petits objets dans l'espace direct est le faible volume de matière observé. En sonde atomique tomographique, par exemple, les volumes analysés correspondent typiquement à quelques millions ou quelques dizaines de millions d'atomes soit quelques centaines de milliers de nanomètres cubes. Il se pose alors la question de savoir si le volume analysé est bien représentatif de l'ensemble du matériau massif. En effet, pour de si petits volumes, il est fort probable que l'on ne rende pas compte des inhomogénéités dues aux défauts cristallins et à plus forte raison aux inhomogénéités macroscopiques dues à l'élaboration du matériau massif et aux traitements thermomécaniques consécutifs. Pour éliminer ce doute légitime sur les informations extraites de ces techniques travaillant à très faible échelle, la solution naturelle serait de répéter les expériences un grand nombre de fois pour dégager une caractérisation de la microstructure "moyenne" du matériau par une

analyse statistique des résultats. Cette solution est absolument inenvisageable tant le nombre d'expérience à faire pour analyser un volume équivalent à rien qu'un seul grain serait grand. Une solution réaliste est l'utilisation d'une autre technique permettant d'obtenir en partie les mêmes informations mais sur un volume de matière beaucoup plus important, comme le permettent les techniques travaillant dans l'espace réciproque.

1.2. Caractérisation dans l'espace réciproque : des informations sur un grand volume de matière nécessitant une interprétation élaborée

Une caractérisation du matériau étudié dans l'espace réciproque peut être obtenue par les techniques de diffusion centrale. En utilisant des longueurs d'onde de l'ordre de quelques Angströms (rayons X, neutrons), ce type de technique permet de s'intéresser à des vecteurs de diffusion de norme typiquement comprise dans la gamme 10^{-3}\AA^{-1} à 1\AA^{-1} . Les éléments de microstructure ainsi caractérisés sont du même ordre de taille que ceux observés par sonde atomique tomographique. Le principal avantage de la caractérisation par diffusion centrale vis-à-vis de la sonde atomique est qu'elle prend en compte un volume de matière bien plus important (supérieur d'au moins dix ordres de grandeur). En conséquence de quoi la caractérisation ainsi fournie rend compte de la microstructure "moyenne" du matériau incluant les inhomogénéités locales dues à la présence de défauts cristallins. La technique de diffusion centrale offre, en outre, l'avantage d'être non-destructive permettant ainsi de conduire des analyses in-situ (déformation et/ou traitement thermique sous faisceau).

Le principal désavantage à travailler dans l'espace réciproque est que les informations recherchées ne peuvent pas être extraites des mesures aussi simplement que dans le cas d'images dans l'espace direct. Ainsi la simple observation de tracés de l'intensité diffusée en fonction de la norme du vecteur de diffusion ne suffit pas pour se représenter la microstructure. L'interprétation des données requiert souvent l'utilisation de modèles assez complexes qui nécessitent une connaissance préalable des objets mesurés (ordre de grandeur des tailles, composition approximative, morphologie,...) afin de choisir un ou plusieurs modèles d'interprétation et d'essayer de réduire le nombre de paramètres à ajuster. De plus, le fait que nous ne puissions mesurer que l'intensité des ondes diffusées et non leur amplitude, entraîne la perte de l'information contenue dans la phase des ondes. Cette perte de l'information de phase fait qu'il n'y a pas unicité de la solution.

1.3. Complémentarité des deux types de mesure

1.3.1. Deux façons de voir les mêmes phénomènes

Nous venons de voir que la sonde atomique tomographique (espace direct) et la diffusion centrale (espace réciproque) donnent des résultats bruts très différents. Pour bien comprendre quelles sont les informations que l'on peut retirer de ces expériences, il faut comprendre que ces deux techniques ne sont en fait que deux façons différentes de voir la même chose. En effet, ces deux expériences donnant une information sur le positionnement des atomes dans le volume sondé. La seule différence est que dans le cas de la sonde atomique, on mesure ce positionnement dans l'espace réel alors que dans le cas de la diffusion centrale on mesure sa transformée de Fourier dans l'espace

réciproque. Cela dit, l'information fournie par la diffusion centrale est moins complète dans la mesure où l'on ne mesure que l'intensité et pas directement l'amplitude des ondes diffusées. L'intensité étant le carré du module de l'amplitude, on perd alors l'information de phase contenue dans la partie imaginaire de l'amplitude et l'on n'a alors accès qu'au positionnement relatif des atomes les uns par rapport aux autres.

De la réflexion précédente, il vient que l'on peut calculer l'intensité que diffuserait un volume analysé en sonde atomique tomographique soumis à un rayonnement incident (rayons X ou neutrons) au cours d'une expérience virtuelle : il suffit de calculer la transformée de Fourier exacte de la distribution des atomes détectés. Nous avons effectué ce calcul séparément sur chaque espèce chimique contenue dans le volume. Nous avons ainsi l'amplitude complexe A_j diffusée par la distribution de chaque espèce chimique j .

$$A_j(\vec{q}) = \sum_k^{N_j} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_k) \quad (1)$$

Avec N_j le nombre d'atomes de l'espèce j , \vec{q} le vecteur de diffusion et \vec{r}_k le vecteur position de l'atome k .

Pour effectuer ce calcul, nous avons volontairement pris une longueur de diffusion unitaire pour toutes les espèces chimiques. L'amplitude diffusée par tout le volume analysé A est alors la somme sur toutes les espèces chimiques j des amplitudes A_j multipliées par la longueur de diffusion correspondante l_j (égale à b_j pour les neutrons et f_j pour les rayons X, Figure IV.3):

$$A(\vec{q}) = \sum_j l_j A_j(\vec{q}) \quad (2)$$

Le volume analysé étant ici très petit, il ne peut bien sûr pas être considéré infini et le résultat obtenu est donc la convolution de l'amplitude diffusée par la distribution des atomes et de celle diffusée par la forme du volume analysé ("effet de boîte"). Pour tenir compte de cette dernière contribution, nous soustrayons à l'amplitude A l'amplitude diffusée par le même volume constitué d'atomes tous identiques ayant une longueur de diffusion égale à la moyenne des longueurs de diffusion l_k pondérées par la concentration C_k de chaque espèce k (Figure IV.3). Nous obtenons ainsi l'amplitude corrigée de l'effet de boîte A_{corr} :

$$A_{corr}(\vec{q}) = \sum_j l_j A_j(\vec{q}) - \sum_j \bar{l} A_j(\vec{q}) \quad \text{avec} \quad \bar{l} = \sum_k l_k C_k \quad (3)$$

A cette étape du calcul, l'information est totalement conservée, il y a une complète équivalence entre l'amplitude complexe et la distribution des atomes. Maintenant pour pouvoir comparer les grandeurs calculées ici aux expériences de diffusion centrale, il faut calculer l'intensité diffusée I , normalisée par le volume sondé :

$$I(\vec{q}) = \frac{|A_{corr}(\vec{q})|^2}{V\eta^2} \quad \text{avec} \quad V = N \frac{\Omega}{\eta} \quad (4)$$

Avec V le volume analysé, N le nombre d'atomes détectés dans ce volume, Ω le volume atomique moyen et η le rendement de détection de la sonde atomique utilisée.

En faisant ce calcul, on perd l'information contenue dans la phase de l'amplitude concernant le positionnement absolu des atomes en 3D. Considérant l'intensité diffusée isotrope, nous effectuons ensuite une moyenne azimutale de cette dernière, ce qui nous permet de diminuer le rapport signal sur bruit.

La comparaison de l'intensité ainsi calculée à celle mesurée lors d'une expérience de diffusion centrale des rayons X dont nous présentons un exemple en Figure IV.4 nous confirme que ces deux types d'intensité sont comparables, mais elle met également en lumière le fait qu'il existe tout de même une différence entre les objets observés en diffusion centrale et en sonde atomique tomographique.

La forme des courbes obtenues est significativement différente. Cette différence est due au fait que, dans le cas de l'intensité calculée à partir des données de sonde atomique tomographique, le signal correspondant aux fluctuations de composition en chrome semble être décalé vers les petites valeurs de q et celui correspondant aux précipités de cuivre vers les grandes valeurs de q , donnant lieu à une superposition des deux plus marquée que dans le cas de la diffusion centrale des rayons X. Ce décalage des vecteurs de diffusion q peut s'expliquer par un artéfact des mesures de sonde atomique tomographique fréquemment rencontré dans le cas d'un matériau inhomogène ; il s'agit de la variation du grandissement local. Cet artéfact est dû aux différences de champ d'évaporation entre les zones de matrice riches en chrome, celles riches en fer et les précipités de cuivre, les champs d'évaporation du fer, du chrome et du cuivre étant respectivement 33 V.nm^{-1} , 29 V.nm^{-1} et 30 V.nm^{-1} (GAULT *et al.*, 2012). Cette différence de champ d'évaporation résulte en une différence de grandissement local et fait apparaître les précipités de cuivre comme étant plus petits qu'en réalité (décalage vers les plus grandes valeurs de q). Cependant, le comportement de l'intensité calculée correspondant aux fluctuations de composition en chrome et fer est plus complexe et ne peut pas être simplement expliqué par cet artéfact.

Bien que la taille apparente des précipités de cuivre soit inférieure à celle que nous mesurons en diffusion aux petits angles, l'intensité intégrée (dépendant essentiellement de la fraction volumique) obtenue par l'intermédiaire des deux techniques est comparable. Nous pouvons donc conclure que cette comparaison directe des deux techniques confirme qu'elles décrivent les mêmes objets de manière comparable mais aussi que les tailles extraites des expériences de sonde atomique tomographique sont biaisées par l'artéfact de grandissement local. Ce type de comparaison des deux techniques pourrait d'ailleurs être utilisé comme un moyen d'optimiser les reconstructions de sonde atomique tomographique et/ou les conditions d'analyse.

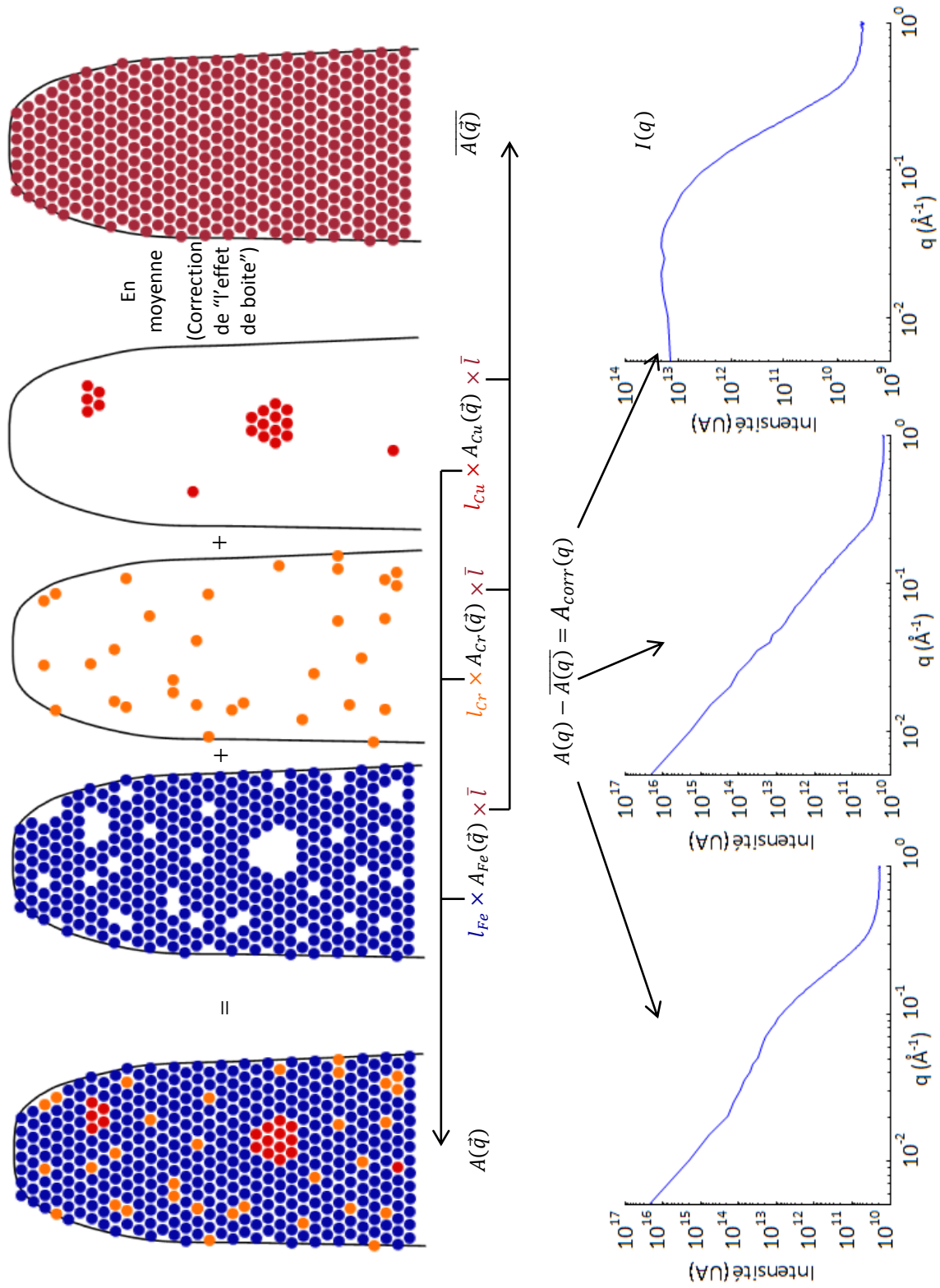


Figure IV.3: Illustration du calcul de l'amplitude diffusée pondérée par les longueurs de diffusion adéquates et de l'amplitude correspondante diffusée par la même distribution d'atomes tous identiques (longueur de diffusion moyenne). Le volume modèle pris en exemple ne contient que du fer (en bleu), du chrome (en orange) et du cuivre (en rouge).

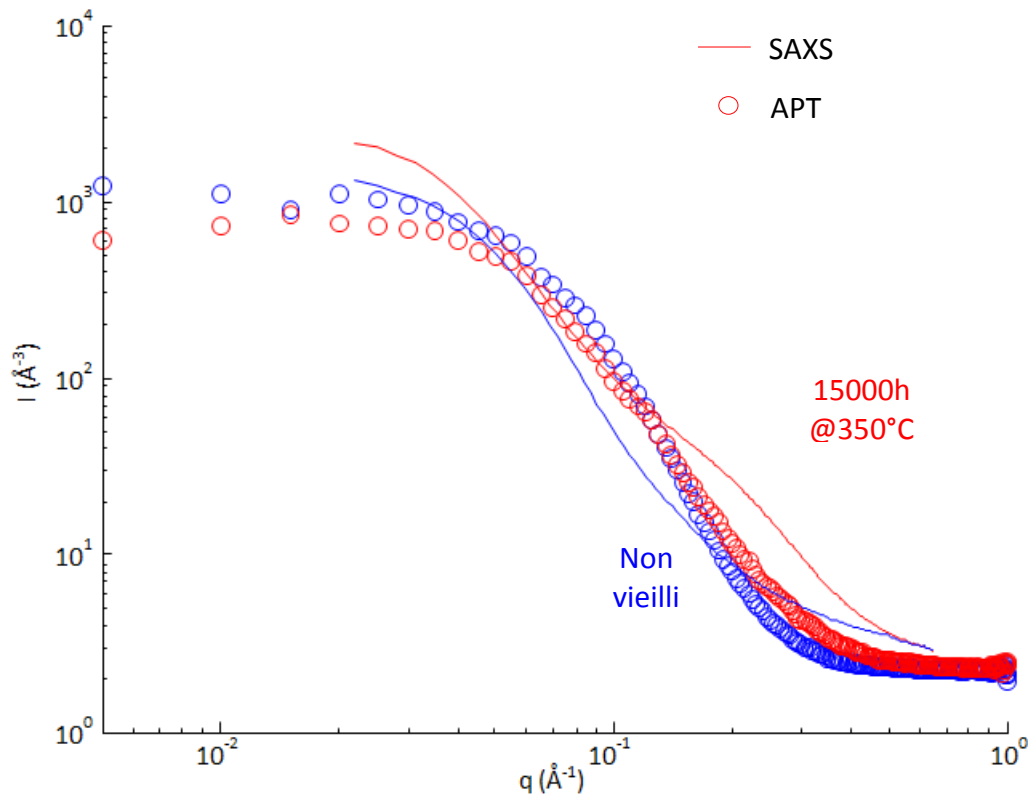


Figure IV.4: Comparaison de l'intensité mesurée en diffusion aux petits angles des rayons X (SAXS) et de l'intensité calculée via la transformée de Fourier de volumes analysés en sonde atomique tomographique (APT) pour deux états: non vieilli (en bleu) et vieilli 15000h à 350°C (en rouge).

1.3.2. Couplage efficient des deux techniques

A présent que nous avons montré la complémentarité entre les deux techniques que sont la sonde atomique tomographique et la diffusion centrale, nous allons nous servir de leur couplage afin d'établir une caractérisation de notre matériau à fine échelle la plus complète possible. Nous allons nous servir des informations que nous pouvons extraire des expériences de sonde atomique tomographique sur quelques états judicieusement choisis pour une température de vieillissement pour donner un cadre aux modèles d'interprétation des expériences de diffusion centrale réalisées sur tous les états vieillis étudiés, nous permettant de déterminer les cinétiques d'évolutions aux différentes températures.

Nous avons étudié neuf états par sonde atomique tomographique :

- un échantillon non-vieilli pour connaître la microstructure initiale des échantillons
- cinq échantillons vieillis différents temps à 350°C (1000h, 2000h, 5000h, 7500h, 10000h, 12330h et 15000h) dans le but d'établir une cinétique des évolutions de la microstructure à cette température de vieillissement
- et un échantillon vieilli 5000h à 400°C afin d'avoir un point de comparaison à une autre température de vieillissement.

Nous recueillons le maximum d'informations, notamment concernant la composition, concernant les précipités de cuivre et de phase G et la démixtion de la matrice pour ces différents temps de vieillissement afin de déterminer l'évolution des différentes phases sur ces quelques états. Ces informations nous servent à choisir les modèles d'interprétation pour les intensités mesurées en diffusion centrale sur un beaucoup plus grand nombre d'états vieillis (Figure IV.5) et également à encadrer certains de leurs paramètres. Dans la suite de ce chapitre, nous détaillons quelles informations sont extraites de chaque technique et les modèles d'interprétation de l'intensité diffusée.

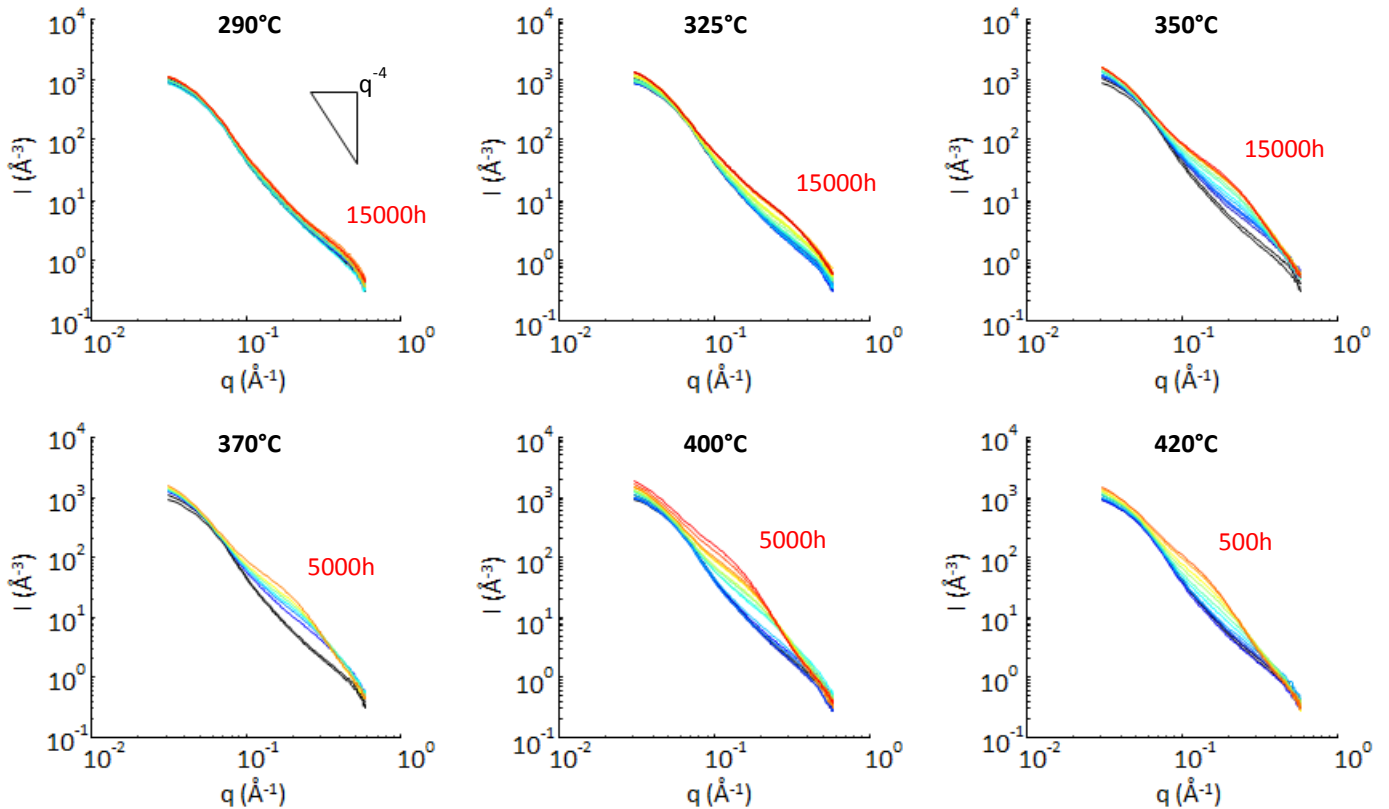


Figure IV.5: Evolution de l'intensité diffusée au cours des vieillissements aux différentes températures étudiées. Les échantillons non-vieillis correspondent au noir et l'échelle de couleurs du bleu au rouge représente les temps croissants de vieillissement à chaque température.

2. Caractérisation des précipités de cuivre

Nous présentons dans les deux paragraphes qui suivent tout d'abord les informations qu'il est possible d'extraire sur ces précipités en utilisant la technique de sonde atomique tomographique puis le modèle utilisé pour décrire l'intensité diffusée aux petits angles par une distribution de précipités de cuivre dans un acier ferritique et la manière dont les informations extraites de la sonde atomique permettent d'encadrer son utilisation.

2.1. Composition, localisation et aspect depuis l'espace direct

La première information donnée par une expérience de sonde atomique tomographique est l'aspect et la localisation des précipités.

Nous considérerons l'information relative à l'aspect des précipités avec prudence étant donné les artefacts discutés au paragraphe 1.3.1. Les précipités de cuivre, si nous nous fions aux études de E. Hornbogen, P.J. Othen et R. Monzen et leurs coauteurs (HORNBOGEN *et al.*, 1964), (OTHEN *et al.*, 1994), (MONZEN *et al.*, 2000), sont sphériques pour des rayons inférieurs à environ 9nm car ils sont de structure cubique centrée ou 9R, toutes deux cohérentes avec la matrice.

La sonde atomique permettant la détermination de la composition chimique des objets avec une assez bonne précision à une échelle très faible (quelques distances interatomiques), nous pouvons obtenir la composition des précipités de cuivre. Pour cela deux outils peuvent être utilisés : les profils de composition 1D à l'intérieur d'une boîte et les proxigrammes. L'outil proxigramme peut se révéler fort intéressant pour deux raisons. La première est qu'il permet de s'affranchir de la forme d'un précipité, puisqu'il ne considère que l'interface de ce dernier et nous montre la manière dont la composition évolue à travers celle-ci. La seconde est qu'il permet d'obtenir un profil de composition bénéficiant d'une bien plus grande statistique de mesure que dans le cas d'un simple profil 1D dans une boîte puisqu'il prend en compte les profils de composition perpendiculairement à chaque point de l'interface du précipité et aussi parce qu'il peut être calculé simultanément sur plusieurs précipités pouvant être de formes et de tailles différentes. Il faut tout de même être vigilant à ce que l'on ne calcule pas de proxigramme sur des précipités trop différents les uns des autres. Par exemple la Figure IV.6 nous montre les proxigrammes calculés sur de gros précipités de cuivre avec une structure cœur-coquille très nette et sur de petits précipités plus proches d'amas de cuivre enrichis en nickel, manganèse et silicium où nous n'observons pas vraiment de structure cœur-coquille. Une caractérisation complète de la composition des précipités de cuivre et de la coquille qui les entoure sera présentée au chapitre V.

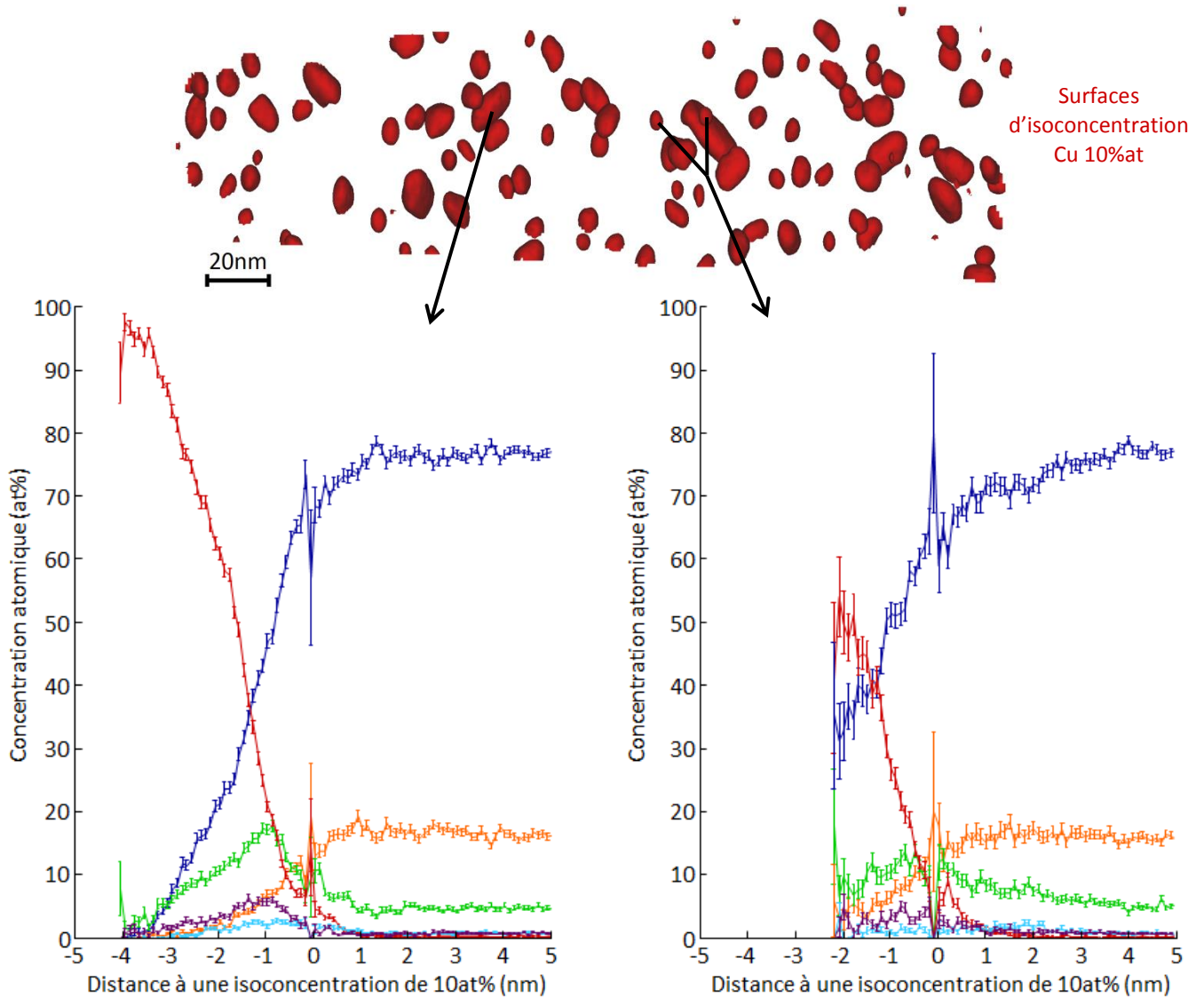


Figure IV.6: Comparaison de deux proxigrammes réalisés sur des précipités de cuivre de taille et morphologie différentes dans un volume de matière vieillie 15000h à 350°C. A gauche le proxigramme présenté a été calculé sur un gros précipité de cuivre de forme ellipsoïde et à droite pour deux petits précipités sphériques (les précipités correspondants à leur proxigramme respectif sont indiqués par les flèches noires).

2.2. Distribution de taille et fraction volumique depuis l'espace réciproque

Dans le cas qui nous intéresse, les précipités de cuivre ne constituent pas les seules inhomogénéités de composition à diffuser de l'intensité dans la gamme de q observée. En effet, la phase G et les fluctuations de composition dues à la démixtion de la matrice diffusent de l'intensité dans la même gamme de q puisque leurs tailles caractéristiques respectives sont proches de celle des précipités de cuivre. Nous avons donc besoin de modéliser les contributions de chaque élément de la microstructure à l'intensité totale mesurée pour réussir à les séparer et ainsi obtenir la distribution de taille des précipités de cuivre.

Nous avons choisi pour décrire la contribution des précipités de cuivre un modèle simplifié faisant intervenir un minimum de paramètres. Nous faisons pour cela quatre hypothèses :

- Les précipités de cuivre peuvent être assimilés à des sphères
- La distribution de taille de ces sphères peut être considérée comme étant de type log-normale
- Les précipités peuvent être considérés de composition homogène avec une interface abrupte
- La fraction volumique des précipités est faible.

Ces hypothèses sont souvent employées dans les études portant sur la caractérisation de précipités de cuivre dans des alliages à base fer (SOLT *et al.*, 1992), (OSAMURA *et al.*, 1994), (MILLER *et al.*, 2003), (DESCHAMPS *et al.*, 2011). Selon la littérature, les précipités d'un rayon inférieur à 9nm sont sphériques (HORNBOKEN *et al.*, 1964), (OTHEN *et al.*, 1994), (MONZEN *et al.*, 2000), or nos observations en sonde atomique tomographique nous laissent supposer que les précipités de cuivre présents dans le matériau ont un rayon bien inférieur à 9nm. D'après l'histogramme des tailles de précipités observés dans un volume de matière non-vieilli présenté au chapitre III, la distribution de tailles est bien asymétrique privilégiant les gros précipités, cohérente avec une description de type loi log-normale plutôt que loi normale. La troisième hypothèse, bien qu'en opposition avec ce que nous avons montré au chapitre précédent, est une simplification du problème nécessaire au calcul du contraste $\Delta\rho^2$ entre la matrice et les précipités (équation 8) utile à la détermination de la fraction volumique. La dernière hypothèse est quant à elle justifiée par l'ordre de grandeur de la fraction volumique déterminé par sonde atomique qui est d'environ 3%. On se trouve alors dans le cas d'une distribution de précipités "diluée" ce qui signifie que les interférences entre les ondes diffusées par les différents précipités peuvent être négligées. L'intensité diffusée par les précipités de cuivre I_{ppt} peut donc s'écrire comme l'intensité $I_{sphère}$ diffusée par une sphère de rayon R multipliée par le nombre de sphères N contenues dans le volume analysé V et par la distribution de tailles $f(R)$ de rayon médian R_0 et de largeur σ :

$$I_{ppt} = \frac{N}{V} \Delta\rho^2 \int_0^{\infty} I_{sphère} f(R) dR \quad (5)$$

$$I_{sphère} = \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right)^2 \left(\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (6)$$

$$f(R) = \frac{1}{\sigma R \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(R) - \ln(R_0))^2}{2\sigma^2} \right) \quad (7)$$

La densité numérique étant égale à la fraction volumique que divise le volume moyen des précipités de cuivre, l'intensité diffusée par les précipités de cuivre dépend de la fraction volumique de précipités f_v , du contraste entre matrice et précipités $\Delta\rho^2$, du rayon médian de la distribution R_0 et de la largeur σ de cette distribution, que nous prenons comme paramètres d'ajustement. Le modèle ainsi obtenu constitue un bon compromis entre simplicité du modèle et adéquation aux mesures. Nous pouvons ainsi déterminer le rayon moyen de la distribution ainsi que sa fraction volumique à condition de fixer la valeur du contraste.

Il nous faut donc calculer ce contraste des précipités de cuivre avec la matrice dans le cas de la diffusion des rayons X et dans celui de la diffusion des neutrons. Etant donné la grande complexité de la microstructure du matériau étudié, nous faisons l'hypothèse

simplificatrice que les précipités sont des sphères de cuivre pur dans une matrice de fer contenant 15%at de chrome et 5%at de nickel. Nous calculons donc le contraste $\Delta\rho^2_{SAXS,5983eV}$:

$$\Delta\rho^2_{SAXS,5983eV} = \left| \frac{0,8f_{Fe} + 0,15f_{Cr} + 0,05f_{Ni} - f_{Cu}}{\Omega} \right|^2 \cong 1,574 \cdot 10^{-1} \text{\AA}^{-6} \quad (8)$$

Avec f_i le facteur de diffusion de l'espèce i déterminé par D.T. Cromer et D.A. Lieberman pour une énergie de 5,983keV, 6eV sous le seuil d'absorption K du chrome (CROMER *et al.*, 1981).

Dans le cas de la diffusion des neutrons, nous devons calculer le contraste magnétique $\Delta\rho^2_{SANS,mag}$. Nous faisons pour ce calcul l'hypothèse que les précipités sont des sphères paramagnétiques dans une matrice ferromagnétique. Cette hypothèse est bien moins forte que celle faite dans le cas du calcul du contraste en diffusion des rayons X puisqu'elle est valable pour une large gamme de composition en cuivre des précipités ; en effet, K. Sumiyama a mesuré qu'à température ambiante une solution de fer dans du cuivre conserve un moment magnétique atomique nul jusqu'à une concentration en fer d'environ 40%at (SUMIYAMA *et al.*, 1984). Le calcul ne dépend donc ici que de l'hypothèse faite sur le moment magnétique atomique moyen de la matrice que l'on considère égal à celui d'une solution de 15%at de chrome dans du fer, c'est-à-dire $1,837\mu_B$ (ALDRED, 1976).

$$\Delta\rho^2_{SANS,mag} = \left(\frac{b_{Fe-15Cr,mag}}{\Omega} \right)^2 \cong \left(\frac{2,695 \cdot 10^{-13} \times 1,837}{11,82 \cdot 10^{-24}} \right)^2 \quad (9)$$

$$\cong 1,75 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-4}$$

Avec $b_{Fe-15Cr,mag}$ la longueur de diffusion magnétique de la matrice.

3. Caractérisation des fluctuations de composition au sein de la matrice

Afin de décrire au mieux l'intensité diffusée par les fluctuations de composition résultant de la démixtion de la matrice, nous avons cherché une fonction ad-hoc dont la forme peut décrire l'intensité diffusée par les fluctuations de composition issues de la démixtion de la matrice. Au cours des paragraphes qui suivent, nous présentons le modèle utilisé pour décrire l'intensité et la signification physique des paramètres qu'il fait intervenir ainsi que la manière dont nous déterminons ces derniers.

3.1. Modèle pour la description des fluctuations

3.1.1. Forme de l'intensité diffusée par les fluctuations de composition

Avant de chercher une fonction permettant de décrire l'intensité diffusée par les fluctuations de composition dues à la décomposition spinodale de l'alliage, il est important de déterminer ce qui caractérise la forme de la représentation de cette intensité en fonction du vecteur de diffusion. Cette forme a déjà été observée et décrite par différents auteurs lors d'études de la décomposition spinodale d'alliages binaires fer-chrome par diffusion aux petits angles des neutrons (FURUSAKA *et al.*, 1986), (BLEY,

1992), (UJIHARA *et al.*, 2000). Elle est constituée d'un pic dont la position du maximum dépend de l'état d'avancement de la démixtion qui est accompagné d'une décroissance asymptotique de l'intensité de forme q^{-n} du côté des grands q (Figure IV.7). L'exposant n de cette asymptote a été mesuré proche de 2 lors des tous premiers états de décomposition, ce qui est en accord avec la théorie de Cahn-Hilliard-Cook (Cook, 1970), et égal à 4 pour les états plus avancés, valeur classiquement trouvée dans le cas de précipités avec une interface abrupte. Toutefois, dans notre cas, l'intensité non négligeable diffusée par la solution solide ne nous permet pas d'observer l'asymptote en q^{-2} pour les états très faiblement décomposés. Afin de simplifier le modèle utilisé pour décrire l'intensité, nous retiendrons la forme composée d'un pic d'intensité suivi par une décroissance asymptotique en q^{-4} . Dans ce cas l'intensité peut être décrite par une fonction de la forme :

$$I(q) = \frac{a}{1 + bq^2 + cq^4} \quad (10)$$

Avec a , b et c des constantes. Ces constantes peuvent s'exprimer en fonction des caractéristiques de la représentation graphique de $I(q)$ qui sont l'intensité en 0, I_0 , l'intensité maximale I_m et la position de ce maximum q_m . En résolvant le système :

$$\begin{cases} I(0) = a = I_0 \\ I(q_m) = \frac{a}{1 + bq_m^2 + cq_m^4} = I_m \\ I'(q_m) = \frac{2aq_m(b + 2cq_m^2)}{(1 + bq_m^2 + cq_m^4)^2} = 0 \end{cases} \quad (11)$$

Nous pouvons réécrire l'intensité sous la forme :

$$I(q) = \frac{I_0}{1 - 2\left(1 - \frac{I_0}{I_m}\right)q^2/q_m^2 + \left(1 - \frac{I_0}{I_m}\right)q^4/q_m^4} \quad (12)$$

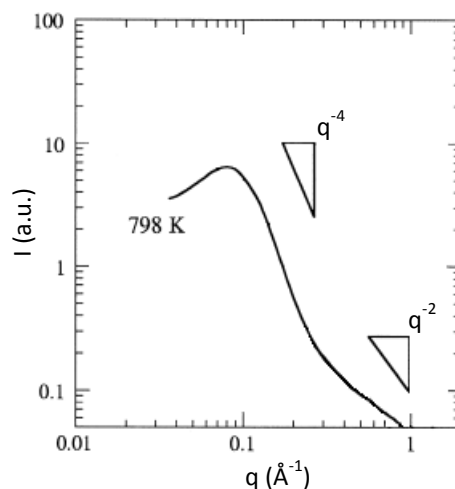


Figure IV.7: Mesure de diffusion centrale des neutrons obtenue pour un alliage de Fe-30Cr vieilli 100000s à 525°C par T. Ujihara et K. Osamura (UJIHARA *et al.*, 2000)

Nous devons à présent lier cette forme de l'intensité à une description physique des fluctuations qui l'engendre afin de pouvoir par fit de l'intensité mesurée extraire des paramètres permettant de représenter ces fluctuations.

3.1.2. Fonction d'autocorrélation et paramètres des fluctuations

Par transformée de Fourier de l'équation (10) on obtient la fonction d'autocorrélation correspondante :

$$\gamma(r) = \gamma(0) \frac{\lambda}{2\pi r} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \sin\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right) \quad (13)$$

Cette forme de l'autocorrélation a été utilisée par M. Teubner et R. Strey pour décrire la diffusion aux petits angles des rayons X par des microémulsions qui sont, du point de vue de la microstructure, proches des fluctuations de composition observées dans le cas de la décomposition spinodale d'un alliage métallique (TEUBNER *et al.*, 1987). Ici, nous avons deux longueurs caractéristiques pour décrire les fluctuations de composition : la longueur d'onde λ est la périodicité spatiale de ces fluctuations (taille des domaines riches et pauvres en chrome) et la longueur de cohérence ξ est la distance caractéristique sur laquelle peut être observé cet arrangement périodique (ordre à "longue" distance). La longueur de cohérence traduit la dispersion en longueur d'onde des fluctuations : lorsque ξ est petite, la distribution en longueur d'onde est large (il n'y a pas vraiment de longueur d'onde majoritaire qui s'impose aux autres) et lorsque ξ augmente, la distribution en longueur d'onde se resserre autour de la longueur d'onde majoritaire λ . A ces deux paramètres décrivant l'étendue spatiale des fluctuations de composition vient s'en ajouter un troisième qui est leur amplitude A et qui est contenu dans le terme $\gamma(0)$; qui vaut l'écart carré moyen à la densité moyenne (équation 14). Dans le cas qui nous intéresse, où la densité de longueurs de diffusion peut s'écrire sous la forme d'une sinusoïde d'amplitude A et de longueur d'onde λ , on a :

$$\gamma(0) = \frac{A^2}{2} \Delta\rho^2 \quad \text{avec} \quad \Delta\rho^2 = \left| \frac{f_{Cr} - f_{Fe}}{\Omega} \right|^2 \quad (14)$$

La fonction d'autocorrélation décrivant les fluctuations de composition prend donc dans ce cas la forme d'un sinus cardinal ($\sin(x)/x$) de périodicité la longueur d'onde λ atténué par une exponentielle décroissante de longueur caractéristique la longueur de cohérence ξ et multiplié par un facteur de contraste faisant intervenir l'amplitude A (Figure IV.8).

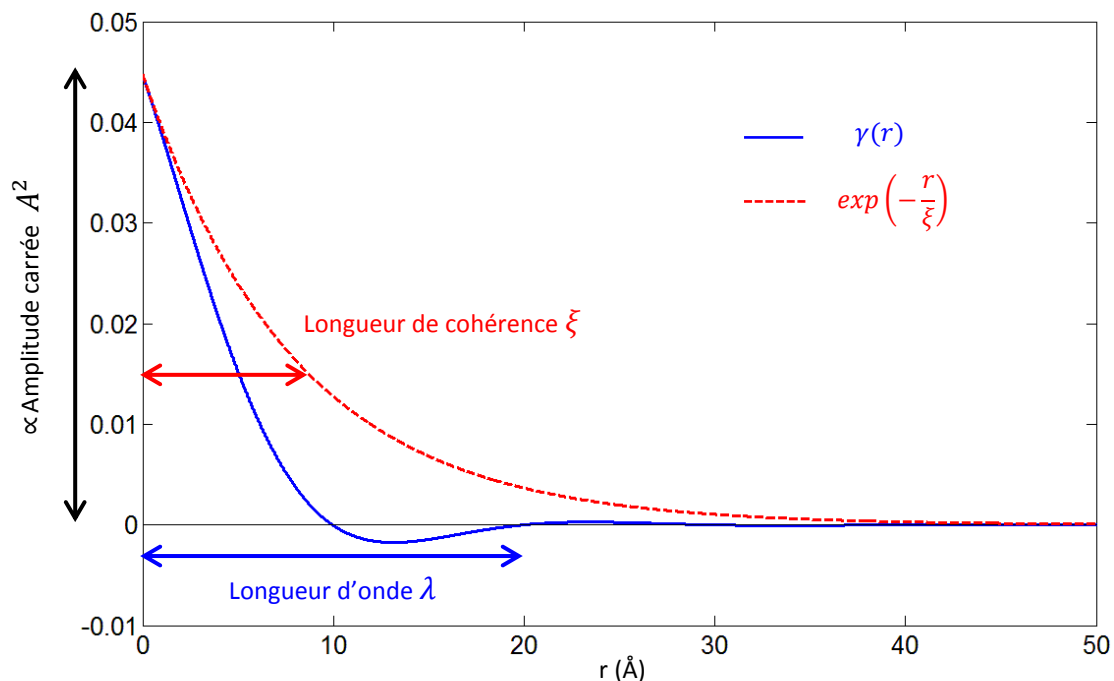


Figure IV.8: Les 3 paramètres ξ , λ et A utilisés pour la description des fluctuations de composition en lien avec la représentation graphique de la fonction d'autocorrélation correspondante.

3.1.3. Modélisation de l'intensité diffusée aux petits angles

Avec les équations (13), (14) et (II.7), nous obtenons l'expression de $I(q)$ en fonction des 3 paramètres physiques λ , ξ et A . Par identification de cette dernière avec l'équation (12) nous pouvons alors lier ces 3 paramètres aux caractéristiques de la forme de l'intensité :

$$\begin{cases} I_0 = A^2 \Delta\rho^2 \frac{4\pi\xi^3\lambda^4}{(\lambda^2 + 4\pi^2\xi^2)^2} \\ I_m = A^2 \Delta\rho^2 \frac{\xi^2\lambda^2}{4\pi} \\ q_m = \frac{\sqrt{4\pi^2\xi^2 - \lambda^2}}{\lambda\xi} \end{cases} \quad (15)$$

Nous pouvons alors faire un fit de l'intensité mesurée prenant en paramètres d'entrée les 3 grandeurs physiques que sont la longueur d'onde, la longueur de cohérence et l'amplitude des fluctuations auxquels nous ajoutons le contraste fixé à sa valeur maximale, c'est-à-dire le contraste qu'auraient des régions de chrome pur entourées par du fer pur. Nous constatons que, comme pour la fraction volumique dans le cas des précipités de cuivre, la valeur obtenue pour l'amplitude est fonction de la valeur du contraste et intervient également multipliée à cette dernière dans l'expression de l'intensité intégrée Q_0 :

$$Q_0 = 2\pi^2 \Delta\rho^2 \frac{A^2}{2} \quad (16)$$

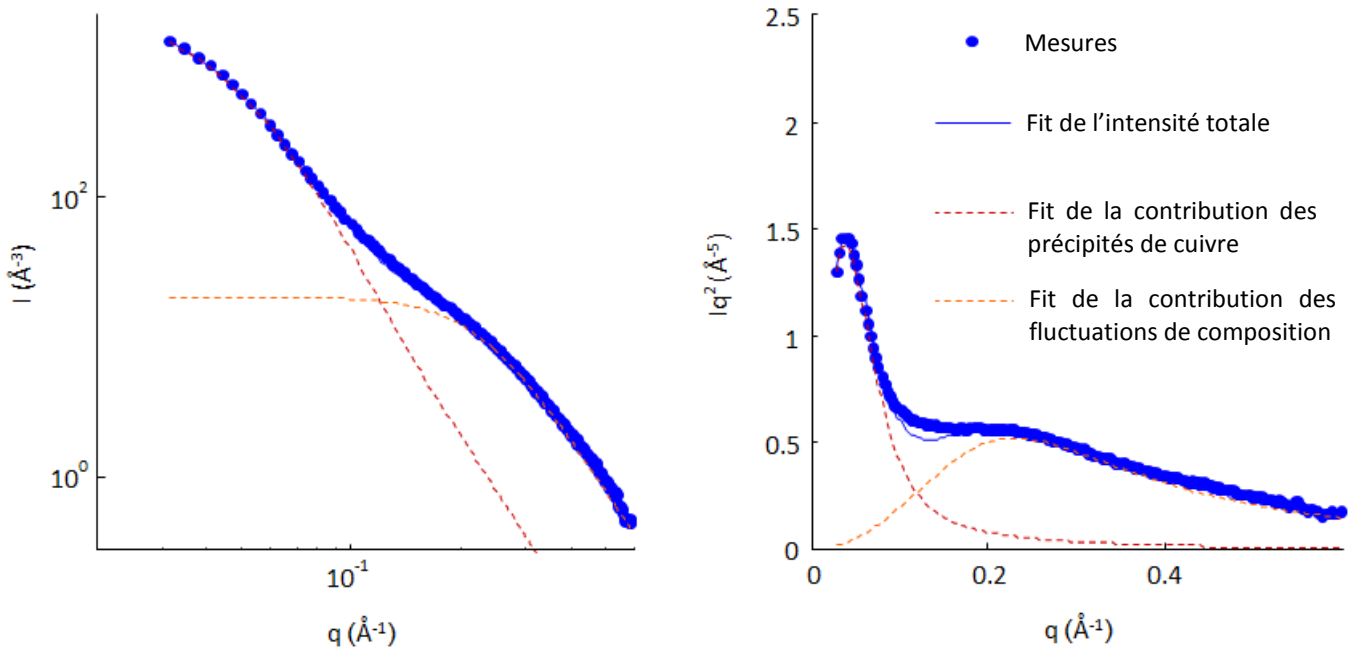


Figure IV.9: Fits des différentes contributions à l'intensité totale mesurée en diffusion aux petits angles des rayons X (énergie: 5,983keV) pour un échantillon vieilli 1500h à 370°C sur une représentation classique de l'intensité en fonction de la norme du vecteur de diffusion en échelles logarithmiques (à gauche) et sur une représentation de Kratky (à droite).

Dans le cas d'états peu décomposés, comme celui correspondant à la Figure IV.9 donné à titre d'exemple, la présence des précipités de cuivre ne permet pas d'observer le pic correspondant à l'intensité diffusée par les fluctuations de composition. Nous constatons alors que, dans ce cas, nous nous ramenons au cas où $I_m = I_0$ et $q_m = 0$. Dans ce cas, la longueur d'onde est alors égale à 2π fois la longueur de cohérence et nous nous retrouvons alors avec seulement 2 paramètres indépendants qui sont une longueur caractéristique et l'amplitude.

3.2. Comparaison aux mesures dans l'espace réel

Nous pouvons également mesurer l'avancement de la démixtion en utilisant les résultats obtenus en sonde atomique tomographique. La méthode la plus simple permettant cela est de tracer un histogramme des distributions de fréquences des concentrations en fer et en chrome mesurées dans les différents volumes de matière analysés. Cette méthode, bien que très utilisée, présente deux inconvénients :

- La distribution mesurée dépend de la taille de la boîte choisie pour sonder la composition dans le volume. En effet, si la taille de cette boîte est supérieure à la taille caractéristique des fluctuations, la composition qui y est mesurée est à peu près la composition moyenne ; nous passons alors complètement à côté de la présence de démixtion.
- L'histogramme ainsi obtenu nous renseigne sur l'amplitude des fluctuations de composition, via l'écart qu'il présente à une distribution aléatoire des atomes dans le volume, mais aucunement sur leur étendue spatiale.

Afin d'obtenir des mesures pour l'amplitude A et pour les longueurs caractéristiques ξ et λ comparables à celles déterminées par diffusion centrale, nous calculons la

fonction d'autocorrélation de la répartition des atomes de chrome $\gamma(r)$, via le calcul de la fonction de distribution radiale (RDF) présenté au chapitre II. Le fit de la fonction d'autocorrélation ainsi calculée par une fonction de la forme donnée en équation (13), où le terme de contraste $\Delta\rho^2$ est dans le cas présent égal au carré de l'inverse de la composition moyenne en chrome de l'alliage, comme présenté en Figure IV.10, nous permet en théorie d'obtenir une mesure des trois paramètres A , ξ et λ . Toutefois, comme nous pouvons le constater sur la Figure IV.10, même dans le cas de vieillissements longs nous n'observons pas les oscillations du sinus cardinal mais presque uniquement la décroissance exponentielle. Comme dans le cas de la diffusion aux petits angles discuté au paragraphe précédent, il est alors impossible de déterminer de manière indépendante à la fois la longueur d'onde et la longueur de cohérence. Dans ce cas de figure, la longueur de cohérence, gouvernant la décroissance exponentielle, est alors la longueur caractéristique permettant de décrire l'étendue spatiale des fluctuations de composition. Ceci montre que, même dans les états les plus décomposés que nous avons analysés, il est difficile de définir une longueur d'onde unique des fluctuations de composition et donc que nous sommes très loin des hypothèses du modèle de Cahn-Hilliard.

La comparaison approfondie des paramètres obtenus par sonde atomique tomographique et par diffusion centrale des rayons X ainsi que la caractérisation complète de la cinétique de décomposition spinodale obtenue par les deux techniques seront présentées dans le chapitre VI sur la base du modèle d'interprétation que nous venons de détailler.

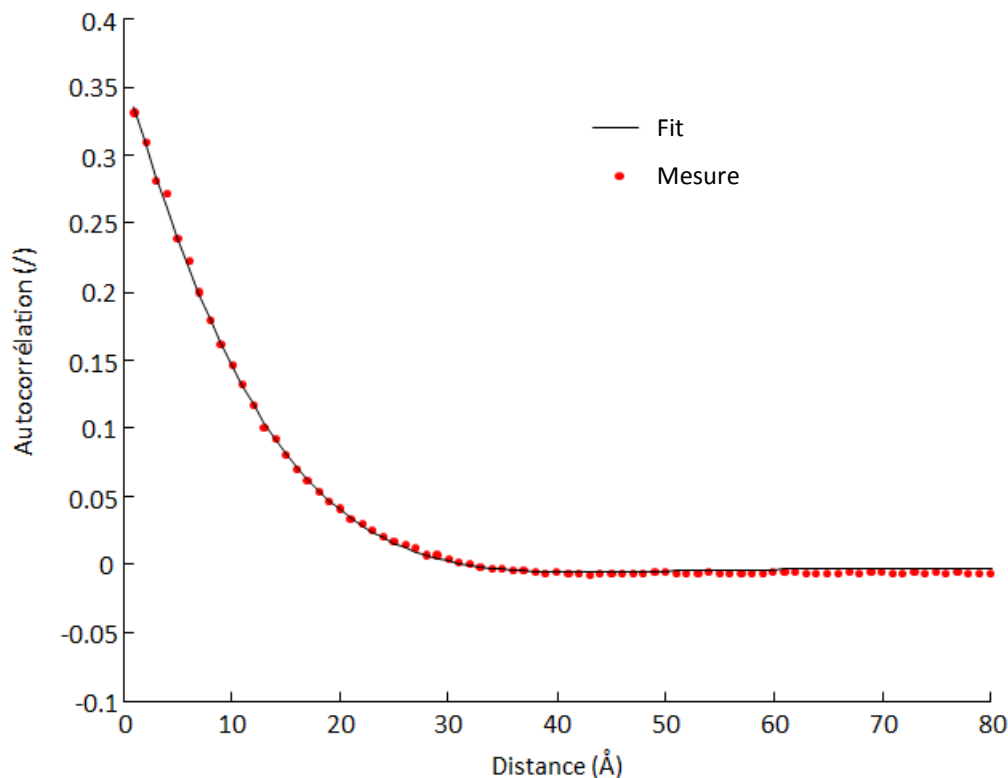


Figure IV.10: Fonction d'autocorrélation de la répartition des atomes de chrome calculée d'après les résultats de sonde atomique tomographique correspondant à l'état vieilli 15000h à 350°C et son fit.

Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre que quelques expériences de sonde atomique tomographique sur des états judicieusement choisis permettent de guider l'interprétation de mesures de diffusion centrale effectuées sur un grand nombre d'échantillons. Le couplage de ces deux techniques permet donc d'obtenir une caractérisation plus complète que celles obtenues en utilisant chacune de ces techniques de manière indépendante.

Au cours de ce chapitre, nous avons détaillé les modèles d'interprétation choisis pour l'analyse des expériences de diffusion aux petits angles permettant de rendre compte de la contribution des précipités de cuivre et des fluctuations de composition engendrées par la démixtion de la matrice. Nous avons expliqué de quelle manière ces modèles sont liés aux grandeurs physiques que sont le rayon moyen et la fraction volumique pour les précipités de cuivre et l'amplitude et la longueur de cohérence des fluctuations de composition en chrome résultant la démixtion de la matrice. Nous avons également expliqué comment nous nous proposons de déterminer ces grandeurs qui nous permettent de caractériser ces deux éléments de la microstructure de l'alliage étudié.

- ALDRED A. T., 1976, Ferromagnetism in iron-chromium alloys. I. Bulk magnetization measurements, *Phys. Rev. B*, vol. 14, issue 1, pages 219-227.
- BERGNER F., PAREIGE C., KUKSENKO V., MALERBA L., PAREIGE P., ULBRICHT A. & WAGNER A., 2013, Critical assessment of Cr-rich precipitates in neutron-irradiated Fe-12 at%Cr: Comparison of SANS and APT, *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, issue 1-3, pages 463-469.
- BLEY F., 1992, Neutron small-angle scattering study of unmixing in Fe-Cr alloys, *Acta Metall. Mater.*, vol. 40, issue 7, pages 1505-1517.
- COOK H. E., 1970, Brownian motion in spinodal decomposition, *Acta Metall.*, vol. 18, issue 3, pages 297-306.
- CROMER D. T. & LIBERMAN D. A., 1981, Anomalous dispersion calculations near to and on the long-wavelength side of an absorption edge, *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 37, issue 2, pages 267-268.
- DESCHAMPS A., BIGOT A., LIVET F., AUGER P., BRECHET Y. & BLAVETTE D., 2001, A comparative study of precipitate composition and volume fraction in an Al-Zn-Mg alloy using tomographic atom probe and small-angle X-ray scattering, *Philos. Mag. A*, vol. 81, issue 10, pages 2391-2414.
- DESCHAMPS A. & DEGEUSER F., 2011, On the validity of simple precipitate size measurements by small-angle scattering in metallic systems, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, issue 2, pages 343-352.
- FURUSAKA M., ISHIKAWA Y., YAMAGUCHI S. & FUJINO Y., 1986, Phase Separation Process in FeCr Alloys Studied by Neutron Small Angle Scattering, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 55, pages 2253-2269.
- GAULT B., MOODY M. P., CAIRNEY J. M. & RINGER S. P., 2012, *Tomographic Reconstruction in Atom Probe Microscopy*, Editions Springer.
- HORNBOGEN E. & JUNG H. P., 1964, Aufstellung eines Keimbildungsdiagramms von α -Eisen-Kupfer-Legierungen, *Z. Für Met.*, vol. 55, pages 691-699.
- LEITNER H., CLEMENS H., HÖRING S., WANDERKA N., BANHART J., STARON P. & JAMNIG B., 2004, Characterisation of precipitates in a stainless maraging steel by three-dimensional atom probe and small-angle neutron scattering, *Z. Für Met.*, vol. 95, issue 7, pages 644-649.
- MATHON M. H., BARBU A., DUNSTETTER F., MAURY F., LORENZELLI N. & NOVION C. H. DE, 1997, Experimental study and modelling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys, *J. Nucl. Mater.*, vol. 245, issue 2-3, pages 224-237.
- MILLER M. K., WIRTH B. D. & ODETTE G. R., 2003, Precipitation in neutron-irradiated Fe-Cu and Fe-Cu-Mn model alloys: a comparison of APT and SANS data, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 353, issue 1-2, pages 133-139.

- MONZEN R., JENKINS M. L. & SUTTON A. P., 2000, The bcc-to-9R martensitic transformation of Cu precipitates and the relaxation process of elastic strains in an Fe-Cu alloy, *Philos. Mag. A*, vol. 80, issue 3, pages 711-723.
- OSAMURA K., OKUDA H., ASANO K., FURUSAKA M., KISHIDA K., KUROSAWA F. & UEMORI R., 1994, SANS Study of Phase Decomposition in Fe-Cu Alloy with Ni and Mn Addition, *ISIJ Int.*, vol. 34, issue 4, pages 346-354.
- OTHEN P. J., JENKINS M. L. & SMITH G. D. W., 1994, High-resolution electron microscopy studies of the structure of Cu precipitates in α -Fe, *Philos. Mag. A*, vol. 70, issue 1, pages 1-24.
- PEREZ M., PERRARD F., MASSARDIER V., KLEBER X., DESCHAMPS A., MONESTROL H. DE, PAREIGE P. & COVAREL G., 2005, Low-temperature solubility of copper in iron: experimental study using thermoelectric power, small angle X-ray scattering and tomographic atom probe, *Philos. Mag.*, vol. 85, issue 20, pages 2197-2210.
- PERRIER M., DESCHAMPS A., BOUAZIZ O., BRECHET Y., DANOIX F., GEUSER F. D., DONNADIEU P., HOUMMADA K. & MAUGIS P., 2012, Characterization and Modeling of Precipitation Kinetics in a Fe-Si-Ti Alloy, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 43, issue 13, pages 4999-5008.
- PING D. H., OHNUMA M., HIRAKAWA Y., KADOYA Y. & HONO K., 2005, Microstructural evolution in 13Cr-8Ni-2.5Mo-2Al martensitic precipitation-hardened stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 394, issue 1-2, pages 285-295.
- SOLT G., WAEBER W. B., FRISIUS F. & ZIMMERMANN U., 1992, Radiation Induced Phase Separation in Fe-Based Copper Containing Alloys, *Mater. Sci. Forum*, vol. 97-99, pages 273-298.
- SUMIYAMA K., YOSHITAKE T. & NAKAMURA Y., 1984, Magnetic Properties of Metastable bcc and fcc Fe-Cu Alloys Produced by Vapor Quenching, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 53, issue 9, pages 3160-3165.
- TEUBNER M. & STREY R., 1987, Origin of the scattering peak in microemulsions, *J. Chem. Phys.*, vol. 87, issue 5, pages 3195-3200.
- UJIHARA T. & OSAMURA K., 2000, Kinetic analysis of spinodal decomposition process in Fe-Cr alloys by small angle neutron scattering, *Acta Mater.*, vol. 48, issue 7, pages 1629-1637.
- VINCENT E., BECQUART C. S., PAREIGE C., PAREIGE P. & DOMAIN C., 2008, Precipitation of the FeCu system: A critical review of atomic kinetic Monte Carlo simulations, *J. Nucl. Mater.*, vol. 373, issue 1-3, pages 387-401.

Chapitre V : Formation et évolution des phases mineures

Le but de ce chapitre est d'examiner les différents éléments de microstructure, identifiés au chapitre III, et ne faisant pas partie de la matrice martensitique. Nous ne nous intéresserons qu'à ceux dont la possible évolution au cours du vieillissement pourrait avoir un impact non négligeable sur les propriétés de notre acier, c'est-à-dire à l'évolution de l'austénite présente en faible quantité à l'état non-vieilli et des précipités de cuivre et de phase G, qui sont présentés chacun dans une partie, dans cet ordre. Pour chaque élément de la microstructure, nous étudierons en premier lieu la manière dont ces phases se sont formées et ensuite l'évolution qu'elles subissent au cours du vieillissement.

1. Apparition et évolution de l'austénite

1.1. Austénite résiduelle ou austénite de réversion ?

Pour déterminer si l'austénite présente dans le 15-5PH à l'état de réception est de l'austénite résiduelle ou de l'austénite de réversion, nous avons réalisé une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon avant le traitement thermique à 505°C, et sur un autre après traitement. La comparaison des intensités diffusées par ces deux échantillons présentée au chapitre III (Figure III.7), nous montre qu'il n'y a que très peu d'austénite résiduelle à l'état brut de trempe, avant le traitement thermique à 505°C. Nous avons essayé de quantifier l'austénite présente dans ces deux états métallurgiques de notre alliage par la méthode proposée par M. Tanaka et C.S. Choi (TANAKA *et al.*, 1972) présentée au chapitre II.

Cette mesure ne prenant en compte qu'une seule famille de plans de chaque phase, une texture importante de l'échantillon mesuré peut conduire à des résultats erronés. Afin de s'assurer que les échantillons utilisés ne présentent pas ou peu de texture, chaque expérience de diffraction a été réalisée sur trois échantillons représentatifs du même état métallurgique mais prélevés dans trois orientations perpendiculaires (Figure V.1). Les intensités obtenues pour chaque orientation de prélèvement sont tracées en fonction de l'angle de diffraction en Figure V.2. Nous observons qu'elles se superposent les unes aux autres, que ce soit pour l'état avant traitement thermique (en haut) ou l'état de réception (en bas). Nous pouvons donc en conclure que les échantillons ne présentent pas de texture prononcée : le calcul de la fraction volumique d'austénite par la méthode de M. Tanaka et C.S. Choi peut donc être utilisé avec la moyenne des mesures faites dans les 3 directions. Nous trouvons alors seulement environ 0,2% d'austénite résiduelle dans l'état brut de trempe, alors que nous mesurons près d' 1,5% d'austénite dans l'état de réception (donc après le traitement thermique à 505°C). La majeure partie de l'austénite présente dans le 15-5PH est donc formée lors du traitement thermique de précipitation du cuivre et est donc quasi exclusivement issue de la réversion de la martensite.

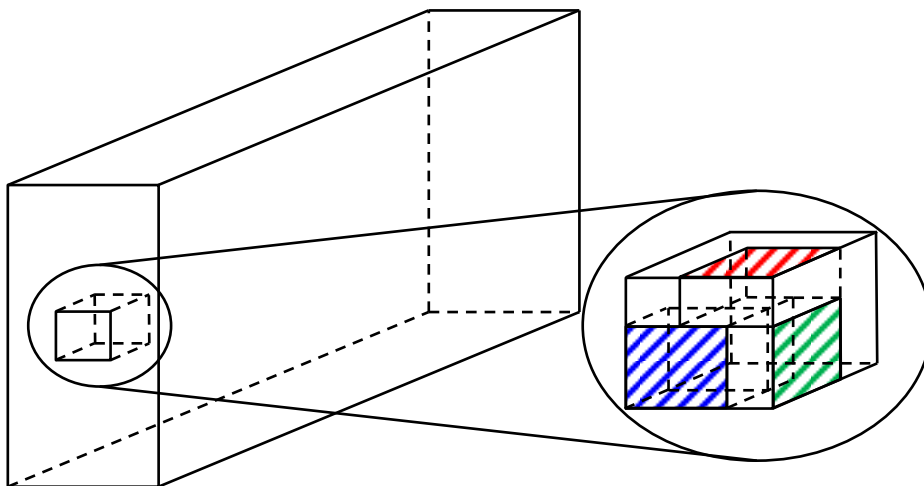


Figure V.1: Prélèvement d'échantillons dans 3 directions perpendiculaires dans le produit plat forgé fourni par l'entreprise Aubert&Duval.

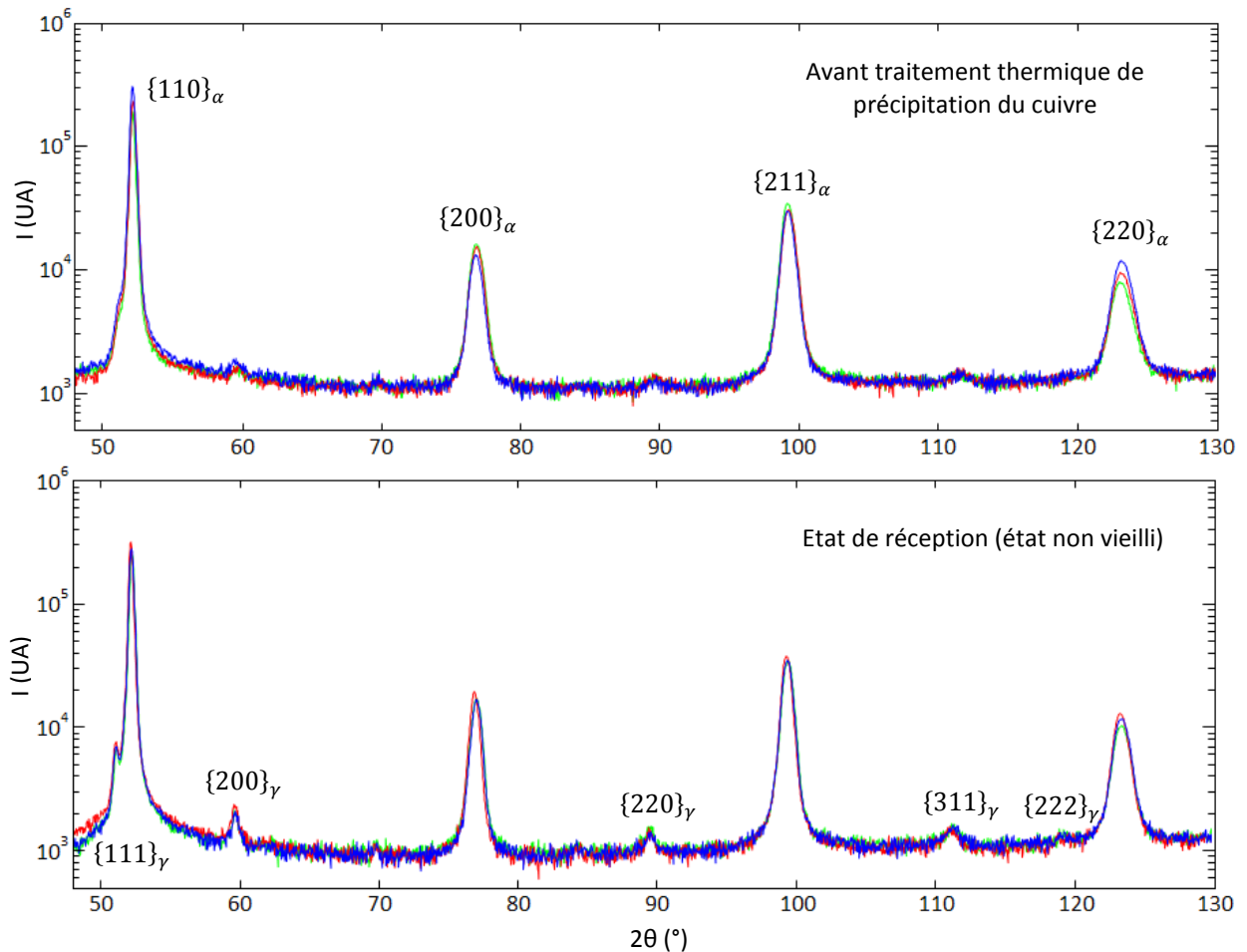


Figure V.2: Superpositions des diffractogrammes obtenus dans 3 orientations de prélèvement différentes (une couleur par orientation) pour l'état avant précipitation (en haut) et l'état non-vieilli (en bas).

1.2. Formation de l'austénite

1.2.1. Formation de l'austénite résiduelle

L'austénite est dite résiduelle lorsqu'elle n'a pas été transformée en martensite au cours du refroidissement. En considérant comme négligeable la partition des éléments d'alliage lors de la trempe, cette austénite doit avoir, avant le traitement thermique à 505°C, la composition de l'alliage au moment du traitement d'austénitisation, c'est-à-dire la composition moyenne du matériau (en dehors des quelques carbures non dissouts encore présents à cette température). De plus, puisqu'elle est de l'austénite non transformée en martensite, elle doit être localisée entre les lattes de martensite.

1.2.2. Formation de l'austénite de réversion

L'austénite est dite de réversion lorsqu'elle est issue de la réversion de la martensite. Deux scénarii de réversion de l'austénite peuvent être envisagés.

Germination hétérogène sur les joints de lattes et d'anciens grains austénitiques

L'austénite de réversion est principalement trouvée le long des joints des lattes de martensite et des anciens grains austénitiques. La raison de cette localisation est que, même en l'absence d'austénite résiduelle, les joints sont enrichis en éléments d'alliage. Une récente étude de D. Raabe et ses collaborateurs (RAABE *et al.*, 2013) rapporte la

forte propension du manganèse et du nickel à ségréger sur les joints de grains. La composition locale au niveau des joints est donc bien plus riche en nickel et manganèse, tous deux éléments stabilisateurs de l'austénite, réduisant ainsi la température de transformation de ces zones en austénite. Certains de ces joints de grains et de lattes, riches en solutés gammagènes, vont donc se transformer lors du traitement de précipitation du cuivre.

Germination hétérogène sur l'austénite résiduelle

Le deuxième scénario de la réversion de la martensite repose sur la présence d'austénite résiduelle. Comme précédemment, il y a une ségrégation de nickel et de manganèse à l'interface martensite/austénite résiduelle imposée par l'équilibre thermodynamique. Une fois la ségrégation suffisamment importante une nouvelle couche d'austénite germe sur l'austénite résiduelle. Cette nouvelle austénite est plus riche en éléments d'alliage gammagènes, tels que le nickel et le manganèse par exemple, que l'austénite résiduelle. En effet, l'austénite résiduelle étant issue du traitement d'homogénéisation à 1100°C, elle possède une composition voisine de la composition moyenne de l'alliage à la différence de l'austénite de réversion qui se forme après partition des éléments d'alliage.

Au cours des analyses par sonde atomique tomographique, nous avons pu observer un enchevêtrement compliqué de zones de différentes compositions dans un échantillon de matière vieillie 2000h à 350°C. Ces différentes zones peuvent être délimitées par des surfaces d'isoconcentration à 10%at en nickel (Figure V.3). Sur cette image, de gauche à droite, nous rencontrons :

- une zone dont la composition est environ égale à la composition moyenne de l'alliage bien qu'un peu plus pauvre en nickel (zone1)
- une zone fortement enrichie en nickel et manganèse d'une épaisseur allant jusqu'à environ 15nm (zone2, intérieur de la grande surface d'isoconcentration en nickel)
- une zone dont la composition est environ égale à la composition moyenne de l'alliage où le cuivre est en solution (zone 3)
- une zone quasi-identique à la zone 1 séparée de la précédente par une interface riche en nickel et comprenant une importante densité numérique de petits précipités de cuivre (zone 4)
- une zone complexe contenant de très petits volumes de compositions différentes et quelques interfaces que nous ne détaillerons pas ici (zone 5)
- une zone représentative du matériau analogue à celles observées pour les autres états étudiés (zone 6)

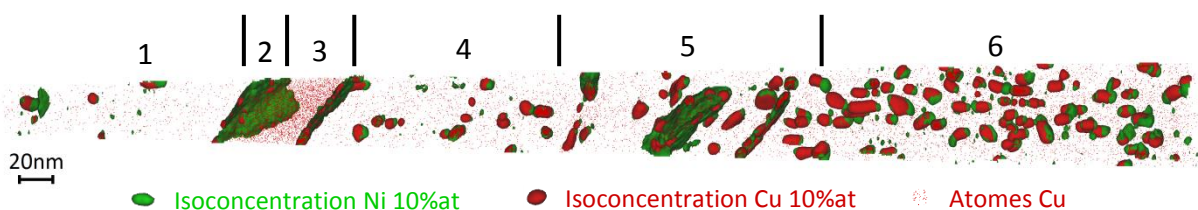


Figure V.3: Pointe échantillon vieillie 2000h à 350°C analysée par sonde atomique tomographique contenant plusieurs lattes de martensite et des îlots d'austénite délimités par des surfaces planes d'isoconcentration en nickel (10%at).

Si nous nous intéressons plus particulièrement aux zones 1, 2, 3 et 4, nous pouvons tout d'abord remarquer qu'elles sont assez différentes de ce que nous avons observé dans les autres échantillons analysés en sonde atomique tomographique. Les zones 1 et 4 en sont assez proches de par leur composition, bien qu'elles soient un peu plus pauvres en nickel. Cependant, un fait remarquable concernant ces zones est qu'elles contiennent une densité numérique de précipités de cuivre bien inférieure à celle observée dans les autres échantillons. Le fait que dans la zone 3 tout le cuivre soit en solution et que cette zone ait une composition proche de la composition moyenne de l'alliage nous amène à penser qu'il s'agit d'un îlot d'austénite résiduelle. En effet, la solubilité du cuivre dans l'austénite étant supérieure à 3%at (composition moyenne de l'alliage), il ne précipite pas dans cette phase lors du traitement thermique à 505°C. D'autre part, la forte teneur en nickel et manganèse (environ 3 et 2,5 fois la teneur moyenne de l'alliage respectivement) de la zone 2 nous amène à penser que cette dernière est de l'austénite de réversion. Les zones 1 et 4 sont, quant à elles, des zones de martensite déplétées en cuivre du fait de la présence des zones d'austénite résiduelle et de réversion à proximité. La présence de cette succession de zones de compositions différentes dans les deux cents premiers nanomètres d'analyse, dont l'étude détaillée est fournie en annexe I, est cohérente avec le scénario de germination hétérogène d'austénite de réversion sur de l'austénite résiduelle.

1.3. Evolution en termes de fraction volumique

Afin d'examiner le devenir de l'austénite présente dans le matériau à l'état non-vieilli au cours des différents vieillissements, nous avons mesuré la fraction volumique d'austénite pour une grande quantité d'états vieillis par diffraction des rayons X. Ne pouvant, pour des raisons pratiques, réaliser des expériences de diffraction pour chaque état métallurgique dans plusieurs orientations de prélèvement, nous avons renoncé à utiliser la méthode de M. Tanaka et C.S. Choi pour nous tourner vers un traitement Rietveld qu'a effectué Benoît Malard du laboratoire CIRIMAT, partenaire du projet PREVISIA. En effet, ce type de traitement prenant en compte l'intensité diffractée par de nombreuses familles de plans de chaque phase, il permet de tenir compte d'un éventuel effet de texture des échantillons. Les évolutions de la fraction d'austénite au cours du temps pour les six températures de vieillissement étudiées sont tracées en Figure V.4. Nous constatons que les valeurs mesurées ne se démarquent pas du bruit de mesure qui compte-tenu de la dispersion observée pour des états vieillis sous des conditions proches les unes de autres, peut être estimé à environ $\pm 0,5\%$. Cette forte incertitude de mesure est notamment due au fait que les expériences ont été réalisées avec une source de rayons X de laboratoire. Nous pouvons toutefois établir à la vue de ces résultats que la fraction d'austénite de réversion n'évolue pas dans des proportions significatives lors des vieillissements étudiés. L'évolution de la fraction volumique de cette phase n'est donc pas suffisante pour avoir un impact important sur les propriétés mécaniques de l'alliage.

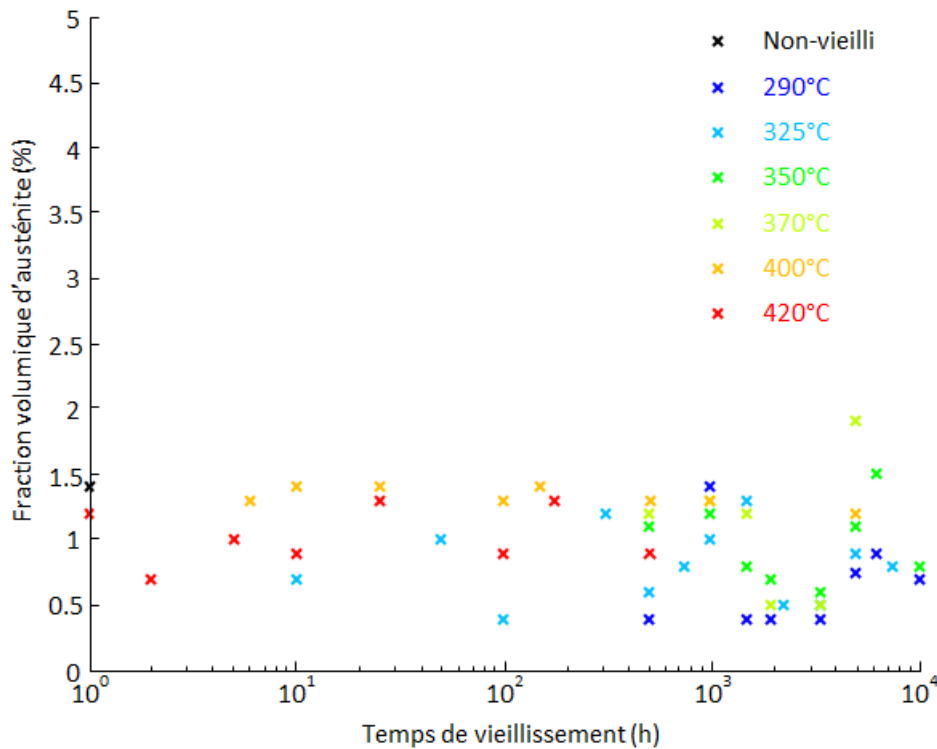


Figure V.4: Evolution de la fraction volumique d'austénite au cours des vieillissements aux différentes températures mesurée par traitement Rietveld des données de diffraction des rayons X.

1.4. Evolution en termes d'aspect et de localisation

L'impact de l'austénite de réversion sur les propriétés mécaniques de l'alliage n'est pas uniquement déterminé par sa fraction volumique : la localisation et la morphologie de cette phase sont aussi des paramètres impactant les propriétés mécaniques. Nous allons donc à présent nous intéresser à l'évolution de ces deux paramètres au cours du vieillissement.

Nous avons vu au chapitre III, qu'à l'état non-vieilli l'austénite est majoritairement située aux joints des anciens grains austénitiques et des lattes de martensite et qu'elle a tendance à suivre ces joints, adoptant une morphologie très fine et allongée. Nous avons observé au microscope électronique à transmission à l'aide de la technique ACOM des états vieillis 10000h à 350°C et 5000h à 400°C. Nous pouvons déduire de ces observations que la localisation de l'austénite n'évolue pas (Figure V.5). Toutefois, la morphologie que nous observons sur ces états vieillis est assez différente de celle observée dans les échantillons non-vieillis (Figure V.5). En effet, l'austénite identifiée en vert sur la cartographie de phases présentée en Figure V.5, ne présente plus l'aspect fin et allongé de l'état de réception; le rapport d'élançement des zones observées tend à diminuer au cours du vieillissement. Cette observation couplée à l'absence d'évolution significative de la localisation et de la fraction volumique nous amène à conclure qu'au cours du vieillissement, il n'y a pas de nouvelle germination d'austénite mais qu'il y aurait plutôt une tendance à la sphéroïdisation de cette phase pilotée par la diminution de l'énergie d'interface.

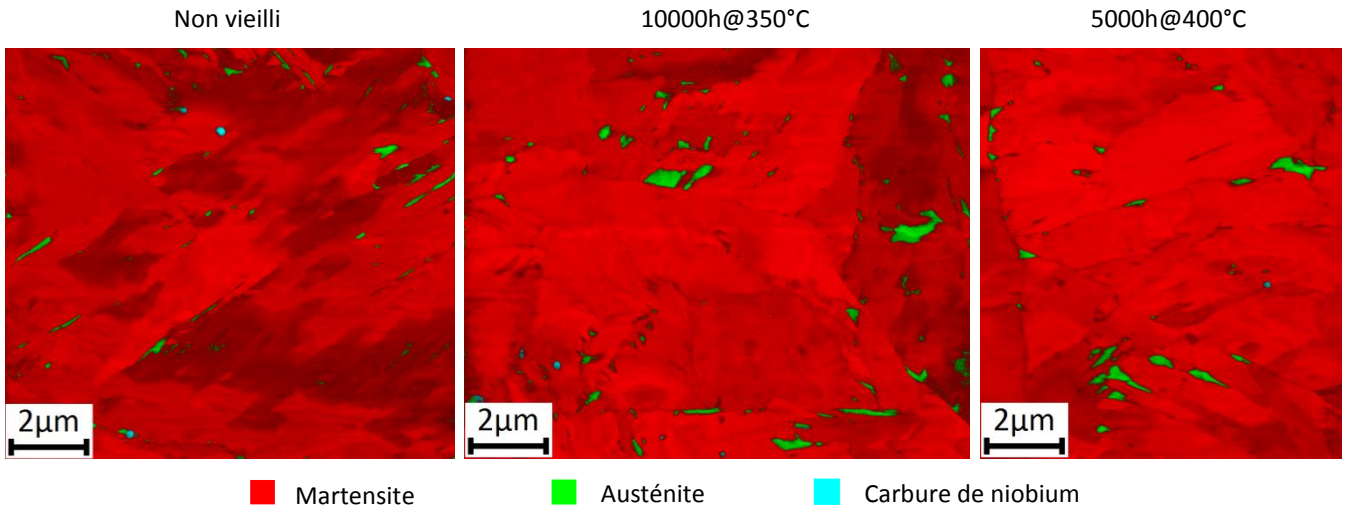


Figure V.5: Cartographies de phases de 3 états métallurgiques différents obtenues par ACOM: non-vieilli (à gauche), 10000h à 350°C (au centre) et 5000h à 400°C (à droite). Chaque couleur correspond à une phase (et le dégradé de gris indique le niveau de fiabilité de l'indexation du cliché de diffraction (saturation = bonne fiabilité, noir = mauvaise fiabilité)).

Une étude rapide des désorientations et des figures de pôles obtenues pour ces échantillons vieillis nous confirme également que les relations d'orientations observées à l'état non-vieilli entre la martensite et l'austénite n'évoluent pas non plus. Nous observons bien toujours les relations classiques de Kurdjumow-Sachs (KURDJUMOW *et al.*, 1930) ou de Nishiyama-Wassermann (HABIBI BAJGUIRANI, 2002) ou une relation non classique proches des deux (Figure V.6). Une compilation des relations d'orientation entre martensite et austénite est présentée en annexe II.

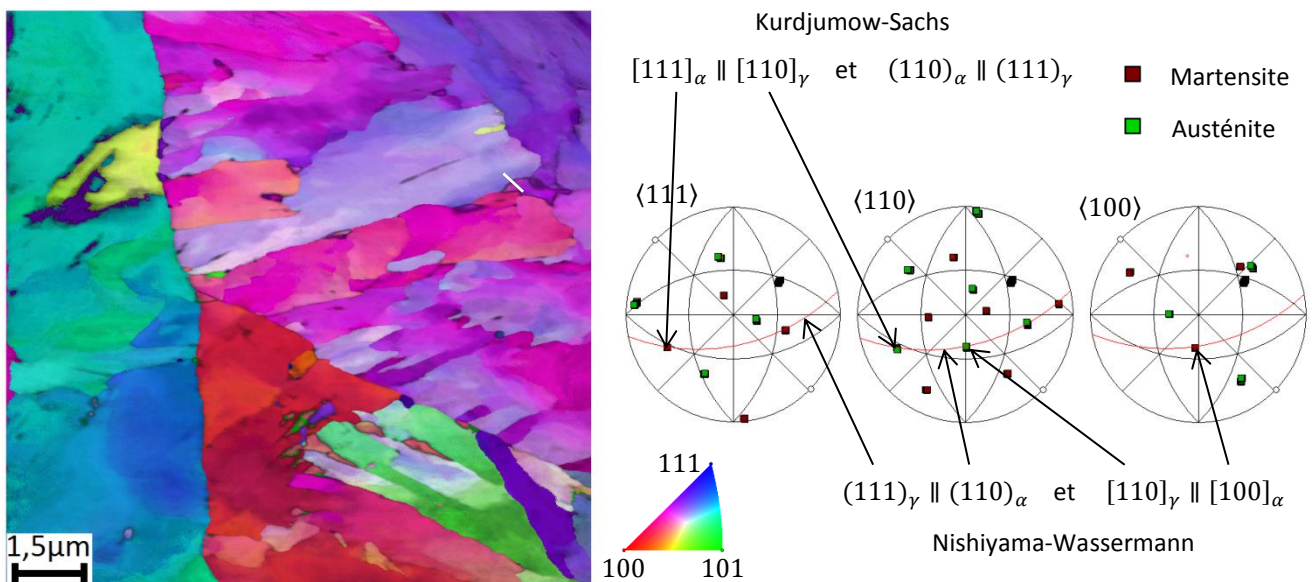


Figure V.6: Figures de pôles correspondant aux points de la ligne blanche (cartographie d'orientations cristallographiques à gauche) traversant une interface martensite/austénite illustrant une relation d'orientation proche à la fois de Kurdjumow-Sachs et de Nishiyama-Wassermann dans un échantillon vieilli 5000h à 400°C.

2. Apparition et évolution des précipités de cuivre

2.1. Précipitation du cuivre

Nous avons étudié la précipitation du cuivre lors du traitement thermique qui confère au matériau son haut niveau de résistance. Nous nous sommes notamment intéressés aux différences de cette précipitation lors de traitements de précipitation à deux températures différentes, 505°C et 550°C, correspondant respectivement à la qualité 1200MPa et 1070MPa. Afin de suivre l'évolution du rayon moyen et de la fraction volumique des précipités au cours des traitements, nous avons conduit des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles in-situ sur des échantillons à l'état non-précipité (brut d'hypertrempe) fournis par l'entreprise Aubert&Duval. Nous avons utilisé pour ces expériences un faisceau de rayons X d'une énergie de 5,889keV. Nous ne donnerons ici qu'une présentation concise des évolutions du rayon moyen et de la fraction volumique des précipités au cours de ces traitements thermiques.

Pour le calcul de la fraction volumique des précipités nous supposons que, quel que soit le stade de précipitation, les précipités sont composés de cuivre pur et que la matrice peut être considérée de composition homogène, égale à 80%at de fer, 15%at de chrome et 5%at de nickel. L'énergie des rayons X étant ici de 100eV inférieure à celle du seuil d'absorption K du chrome (égale à 5,989keV), le contraste des précipités de cuivre est donc:

$$\begin{aligned} \Delta\rho^2_{SAXS,5889eV} &= \left(\frac{0,8f_{Fe} + 0,15f_{Cr} + 0,05f_{Ni} - f_{Cu}}{\Omega} \right)^2 \\ &\cong \left(\frac{19,539 + 3,027 + 1,346 - 28,111}{11,82} \right)^2 \\ &\cong 1,262 \cdot 10^{-1} \text{Å}^{-6} \end{aligned} \quad (1)$$

Nous présentons le rayon moyen R_m de la distribution lognormale, de rayon médian R_0 et d'écart-type σ , et la fraction volumique de précipités proportionnelle au produit de l'intensité intégrée Q_0 et du contraste $\Delta\rho^2_{SAXS,5889eV}$ (équation IV.10).

$$R_m = R_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (2)$$

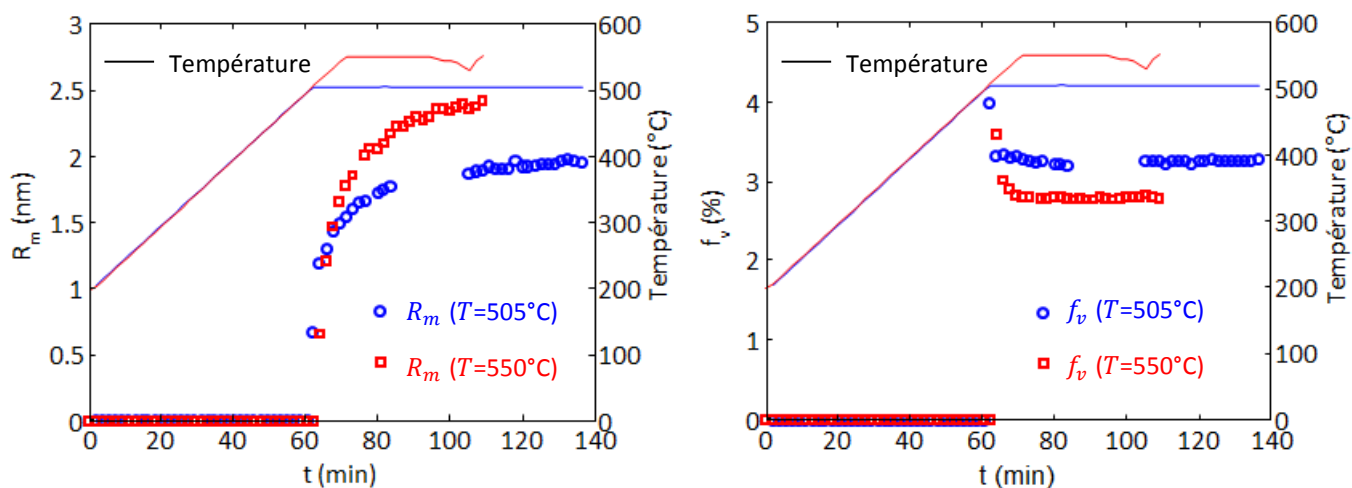


Figure V.7: Evolution du rayon moyen R_m et de la fraction volumique f_v des précipités de cuivre au cours de traitements thermiques à 505°C et 550°C.

Nous remarquons que, dans les deux cas, la précipitation commence quand la température atteint une valeur d'environ 500°C. La phase de croissance est très courte, quelques dizaines de minutes, pour les deux traitements thermiques. Nous remarquons que la valeur de fraction volumique n'augmente pas (elle semble même diminuer lors des tout premiers temps). Malgré le fait que la précipitation commence un peu avant la fin de la rampe de montée en température, l'hypothèse la plus probable expliquant l'apparente diminution de la fraction volumique mesurée est une évolution du contraste des précipités de cuivre au cours de la réaction de précipitation (que nous avons supposé constante pour le calcul de la fraction volumique à partir de l'intensité intégrée). Nous pouvons déduire de cette apparente évolution de fraction volumique que le contraste des précipités diminue au cours de la précipitation (pendant le temps où la fraction volumique semble chuter). Cette évolution du contraste pourrait être expliquée par le rejet de nickel et manganèse des germes en cours de croissance entraînant la formation de la coquille que nous observons en sonde atomique tomographique, comme proposé par K. Osamura et ses coauteurs (OSAMURA *et al.*, 1994). Nous remarquons également que la valeur déterminée pour la fraction volumique des précipités après environ une heure de maintien est proche de celle que nous mesurons dans un échantillon à l'état de réception mais que la valeur du rayon moyen dans cet état est plus importante (Tableau V.1). Cela pourrait indiquer que les stades de germination et de croissance que nous avons observés pendant cette première heure du traitement thermique sont suivis par un stade de coalescence au cours des quatre heures de traitement thermique restantes. Nous pouvons donc conclure de nos observations que :

- les précipités de cuivre apparaissent à peu près au moment où la température atteint environ 500°C
- l'intensité intégrée Q_0 atteint rapidement une valeur stable alors que le rayon moyen continue à augmenter indiquant qu'il y a alors coalescence des précipités
- la coalescence des précipités se poursuit après une heure de maintien à 505°C.

	Traitement thermique à 505°C	
Après environ une heure de maintien	$R_m = 1,9\text{nm}$	$f_v = 3,3\%$
Etat de réception (après traitement de précipitation)	$R_m = 2,5\text{nm}$	$f_v = 3,4\%$

Tableau V.1: Comparaison du rayon moyen et de la fraction volumique des précipités de cuivre pour le traitement thermique à 505°C (qualité 1200MPa) après environ une heure de traitement et à la fin de celui-ci (état de réception).

Les rayons moyens et les fractions volumiques correspondantes obtenus sont 1,9nm et 3,3% et 2,4nm et 2,8% pour les traitements à 505°C et 550°C respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec le plus grand niveau de résistance de l'alliage traité à 505°C (précipités plus petits et fraction volumique plus importante).

2.2. Evolution de la composition des précipités de cuivre au cours du vieillissement

Nous nous intéressons tout d'abord à l'évolution de la composition des précipités au cours du vieillissement de l'alliage à 350°C. Les Figure V.8 et Figure V.9 montrent les proxigrammes calculés à partir des volumes analysés par sonde atomique

tomographique contenant au moins 10 précipités de cuivre entiers (surfaces d'isoconcentration à 10%at de cuivre fermées). Nous pouvons déduire de la comparaison de ces proxigrammes pour différents temps de vieillissement à 350°C, que ni la composition à cœur, d'environ 80%at en cuivre, ni le caractère diffus de l'interface n'évoluent au cours du temps (Figure V.9). Nous pouvons voir également qu'il en est de même pour l'état vieilli 5000h à 400°C.

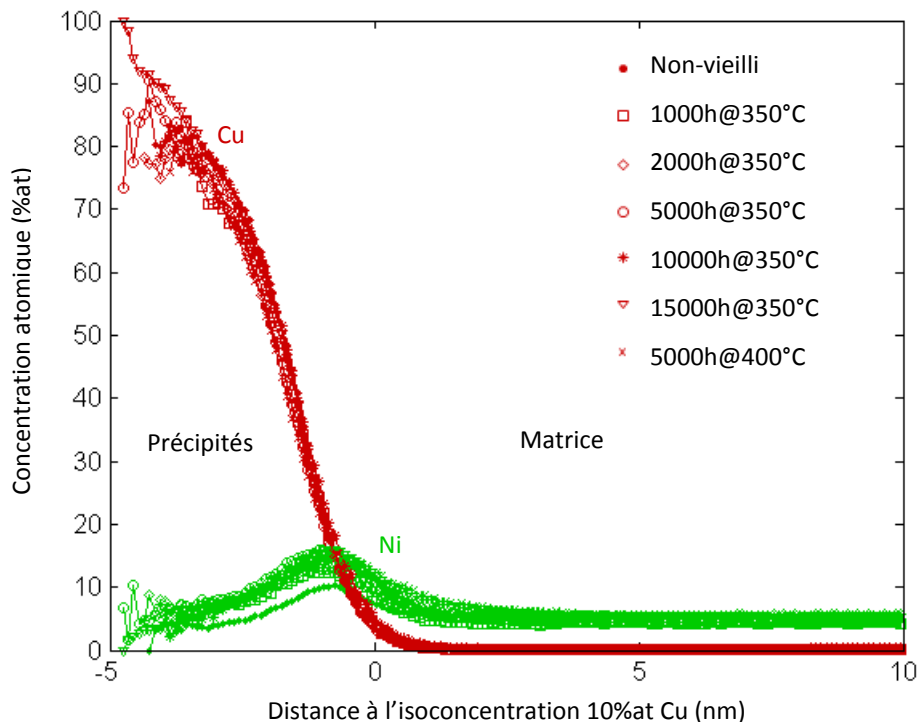


Figure V.8: Proxigrammes calculés sur les surfaces d'isoconcentration à 10%at de cuivre dans les volumes analysés par sonde atomique tomographique contenant au moins 10 de ces surfaces fermées.

Toutefois, si nous nous intéressons à la coquille entourant les précipités, nous remarquons une évolution de l'enrichissement en nickel, manganèse et silicium de cette dernière au cours du vieillissement. Cette évolution est clairement visible entre l'état non-vieilli et celui vieilli 1000h en comparant les proxigrammes présentés en Figure V.9. Ensuite, l'enrichissement de la coquille en ces trois éléments se poursuit au cours du vieillissement comme nous pouvons le constater sur la Figure V.10, où nous avons représenté l'évolution de la valeur au sommet du pic de concentration de chacun de ces éléments au cours du vieillissement à 350°C. En nous appuyant sur les calculs effectués par D. Isheim et ses coauteurs, nous pouvons supposer que cet enrichissement que nous observons est guidé par la diminution de l'énergie d'interface précipités/matrice (ISHIEM *et al.*, 2006). Nous observons également que l'enrichissement en silicium de la coquille des précipités semble être plus important lorsque la température de vieillissement est plus élevée. En effet, la concentration en silicium dans la coquille pour tous les états vieillis à 350°C est d'environ 2,2%at alors que pour l'état vieilli 5000h à 400°C elle est d'environ 3,5%at. Toutefois, nous pouvons constater que pour les plus longues durées de vieillissement aux deux températures de 350°C et 400°C (15000h et 5000h respectivement), les pics de concentration en nickel, manganèse et silicium deviennent plutôt asymétriques (plus larges du côté de la matrice). Ce caractère asymétrique des

pics de concentration et cet enrichissement en silicium apparemment plus important à 400°C sont très certainement liés à la présence de précipités de phase G de taille conséquente accolés aux précipités de cuivre dans ces états "très vieillis". La fréquente association de ces deux types de précipités dans les états "très vieillis" sera illustrée plus loin dans ce chapitre.

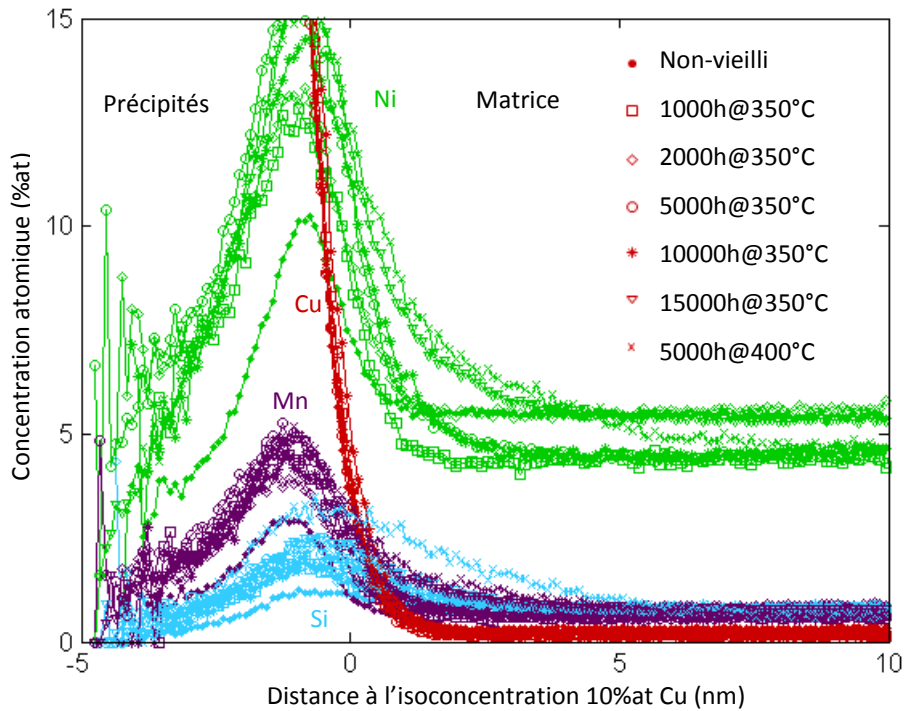


Figure V.9: Zoom sur les faibles concentrations des proxigrammes présentés à la Figure V.8.

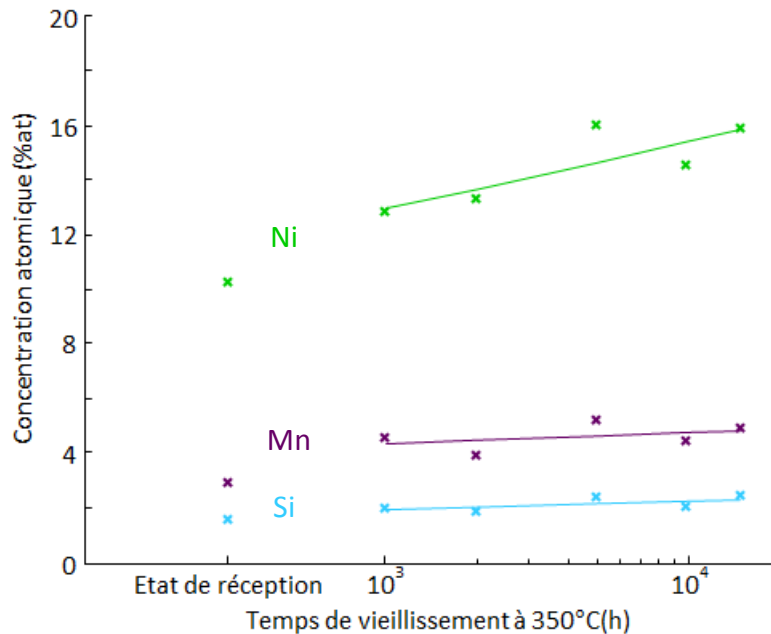


Figure V.10: Evolution au cours du vieillissement à 350°C de la composition de la couronne des précipités de cuivre. Les points représentés sont la concentration au sommet des pics de nickel, manganèse et silicium observés sur les proxigrammes (respectivement en vert, violet et bleu).

2.3. Evolution de la taille des précipités de cuivre au cours du vieillissement

Nous nous intéressons à présent à l'évolution de la taille des précipités de cuivre au cours des vieillissements aux différentes températures étudiées. Nous avons fait l'hypothèse que les précipités contenus dans l'alliage peuvent être représentés par une distribution lognormale de sphères, comme expliqué au chapitre IV, afin de pouvoir extraire des expériences de diffusion centrale les informations relatives aux précipités de cuivre. La Figure V.11 nous montre l'évolution du rayon moyen de cette distribution au cours du temps pour les différentes températures de vieillissement.

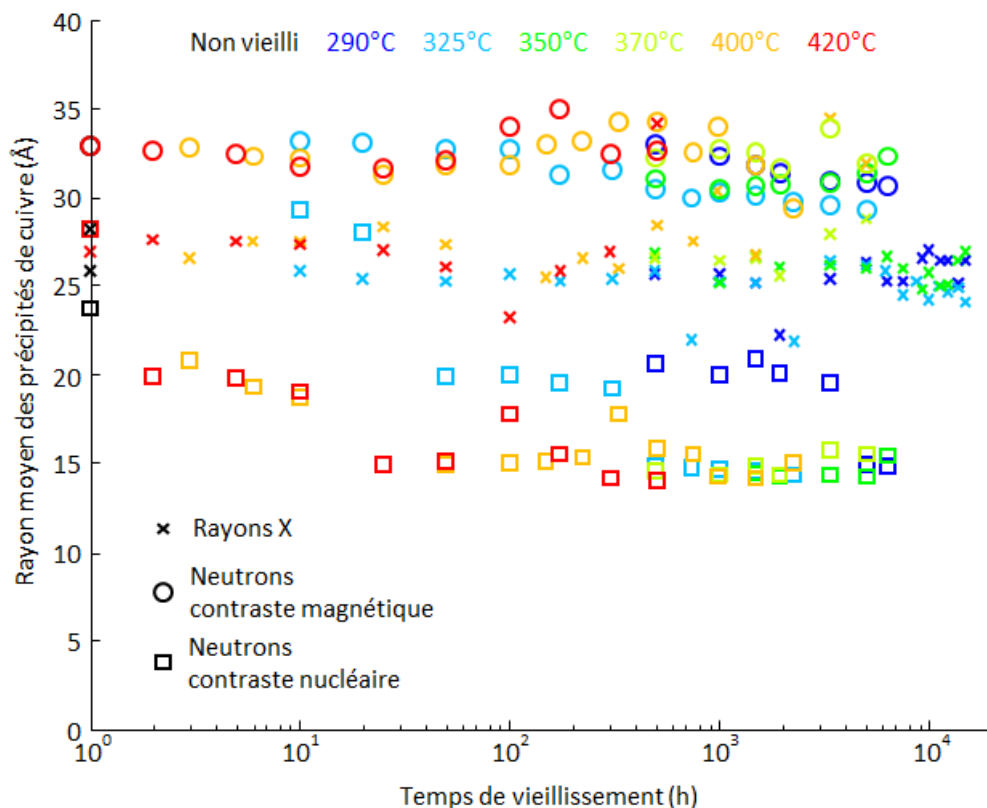


Figure V.11: Evolutions au cours des vieillissements aux différentes températures étudiées du rayon moyen de la distribution lognormale de précipités de cuivre déterminées en diffusion centrale.

Nous constatons que les rayons mesurés en utilisant le contraste nucléaire pour la diffusion des neutrons semblent diminuer au cours du vieillissement. Cela est dû au fait que, par rapport aux deux autres contrastes utilisés, ce type de contraste est bien plus sensible à la répartition des atomes de nickel et surtout de manganèse, du fait de l'écart plus important de leur longueur de diffusion à la longueur de diffusion moyenne de la matrice (respectivement 10,3fm, -3,73fm et environ 9fm). Ainsi, les contributions des coquilles des précipités de cuivre et de la phase G ne sont plus ni négligeables, ni assimilables à celle des précipités de cuivre rendant le fit utilisé inadéquat à la description de l'intensité diffusée dans le cas des neutrons en contraste nucléaire. Pour cette raison, nous ferons abstraction des valeurs obtenues pour la caractérisation des précipités de cuivre par diffusion centrale des neutrons en contraste nucléaire.

Nous constatons également que les rayons moyens déterminés en diffusion centrale des neutrons en contraste magnétique sont assez différents de ceux déterminés en

diffusion centrale des rayons X. Cela peut s'expliquer par le fait que le contraste magnétique en diffusion des neutrons provient des domaines paramagnétiques et que ces derniers ne correspondent pas nécessairement exactement aux zones de très forte concentration en cuivre. En effet, nous pouvons alors nous interroger sur les propriétés magnétiques de la couronne située autour des précipités de cuivre. Les rayons correspondant aux domaines paramagnétiques étant plus grands que ceux déterminés avec les rayons X nous pouvons en déduire que la coquille des précipités de cuivre doit être paramagnétique, ou bien, faiblement ferromagnétique. Ceci étant, pour les deux types de contrastes, nous observons qu'il n'y a à peu près pas de variation relative du rayon moyen mesuré au cours des vieillissements aux différentes températures. Nous pouvons donc conclure de ces observations que la taille des précipités n'évolue pas de manière significative au cours de ces vieillissements.

2.4. Evolution de la fraction volumique des précipités de cuivre au cours du vieillissement

Nous avons mesuré la fraction volumique des précipités par l'intermédiaire à la fois de la sonde atomique tomographique et de la diffusion aux petits angles.

2.4.1. Fraction volumique par sonde atomique tomographique

Pour les quelques états vieillis à 350°C caractérisés par sonde atomique tomographique, nous avons obtenu cette mesure en utilisant la distribution des plus proches voisins cuivre-cuivre. En appliquant la méthode proposée par F. De Geuser et W. Lefebvre (DE GEUSER *et al.*, 2011) nous avons pu mesurer la concentration en cuivre de la matrice. Une fois cette dernière connue, par un simple bilan de matière nous pouvons exprimer la fraction volumique des précipités f_v en fonction de la concentration moyenne en cuivre C_0 et de la concentration en cuivre dans les précipités C_{ppt} et dans la matrice C_m :

$$N^{Cu} = N_{ppt}^{Cu} + N_m^{Cu} = \rho_{ppt}^{Cu} V_{ppt} + \rho_m^{Cu} V_m \quad (3)$$

$$\frac{N^{Cu}}{V} = \rho_{ppt}^{Cu} f_v + \rho_m^{Cu} (1 - f_v) \quad (4)$$

$$\frac{N^{Cu}}{N\Omega_0} = \frac{N_{ppt}^{Cu}}{N_{ppt}\Omega_{ppt}} f_v + \frac{N_m^{Cu}}{N_m\Omega_m} (1 - f_v) \quad (5)$$

Si $\Omega_0 = \Omega_{ppt} = \Omega_m$, alors :

$$C_0 = C_{ppt} f_v + C_m (1 - f_v) \quad (6)$$

$$f_v = \frac{C_0 - C_m}{C_{ppt} - C_m} \quad (7)$$

Avec N le nombre d'atomes total dans le volume analysé, N^{Cu} , N_{ppt}^{Cu} et N_m^{Cu} le nombre d'atomes de cuivre respectivement dans le volume total, les précipités et la matrice et V , V_{ppt} et V_m les volumes correspondants, Ω_0 , Ω_{ppt} et Ω_m les volumes atomiques moyens respectivement dans tout le volume, dans les précipités et dans la matrice, ρ_{ppt}^{Cu} et ρ_m^{Cu} les densités des atomes de cuivre dans les précipités et la matrice.

Cette méthode nécessite les hypothèses suivantes :

- Le volume atomique est uniforme dans tout le volume analysé (passage de l'équation (5) à l'équation (6))
- La concentration moyenne en cuivre calculée sur le volume est représentative de celle de l'alliage
- Les précipités sont de composition uniforme et connue

La différence entre les volumes atomiques moyens dans les précipités de cuivre et dans la matrice étant faible, nous considérons que le volume atomique est le même dans tout le volume analysé. Pour ce qui est de la détermination de la concentration moyenne en cuivre C_0 , les mesures obtenues pour les différents échantillons analysés sont très dispersées (bien plus que les mesures de la composition de matrice comme le montre la Figure V.12) et ont une valeur moyenne inférieure à la composition nominale de l'alliage déterminée par Aubert&Duval. La grande dispersion des mesures et l'écart entre la moyenne des mesures et la composition nominale peuvent s'expliquer par la très petite échelle de mesure (quelques dizaines de nanomètres) bien inférieure à la taille caractéristique des lattes de martensite, comme nous l'avons déjà fait remarquer au chapitre IV. Le fait de ne pas prendre en compte dans ces mesures les joints de lattes et de grains, présentant une bien plus grande densité numérique de précipités de cuivre comme nous l'avons montré au chapitre III, nous amène à sous-estimer la concentration moyenne en cuivre de l'alliage. Pour ces raisons, nous avons donc choisi de prendre pour la valeur de C_0 la composition nominale fournie par Aubert&Duval.

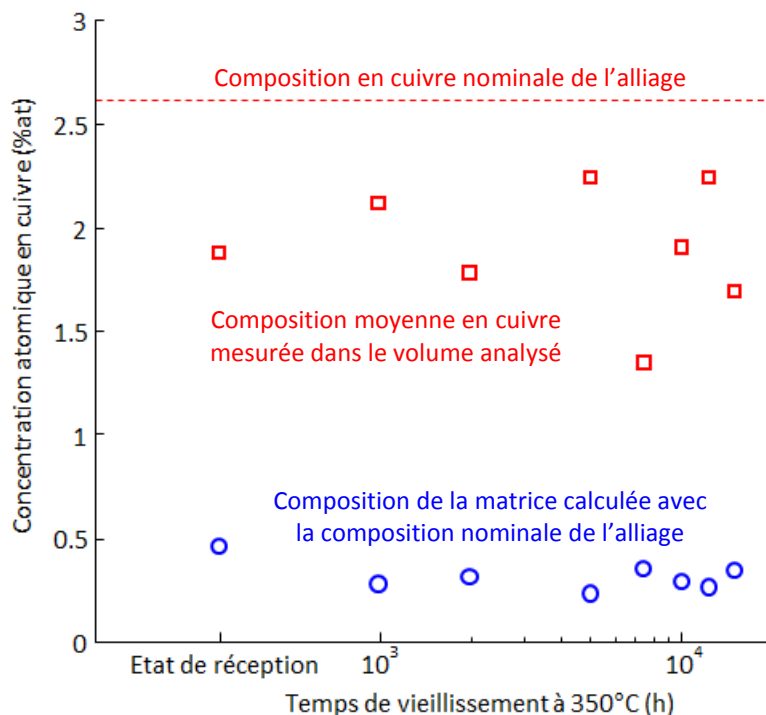


Figure V.12: Dispersion des mesures de concentration de matrice en cuivre et de concentration en cuivre moyenne du volume analysé.

Bien que nous ayons vu précédemment que les précipités possèdent une interface plutôt diffuse, nous considérons que leur composition peut être considérée uniforme à cœur. Nous déterminons cette composition C_{ppt} en nous servant des proxigrammes : nous avons calculé la concentration moyenne en cuivre du centre des précipités jusqu'à l'interface, correspondant au point d'inflexion du tracé de la concentration en cuivre (ce

qui coïncide avec une concentration en cuivre d'environ 40%at), en fonction de la distance (Figure V.13).

$$C_{ppt} = \frac{\int_0^{r_{int}} C(r)r^3 dr}{\int_0^{r_{int}} r^3 dr} \quad (8)$$

Avec r_{int} la distance correspondant à l'interface et $C(r)$ la concentration en cuivre à la distance r .

Cette valeur de la composition des précipités a une influence sur la mesure absolue de la fraction volumique des précipités de cuivre. Nous trouvons alors une fraction volumique pour l'état non vieilli d'environ 3,7%, ce qui est en accord avec la valeur déterminée en diffusion centrale des rayons X (Tableau V.1). Nous pouvons déduire de nos mesures de la composition de matrice en cuivre que la fraction volumique des précipités de cuivre après une très faible augmentation durant les 1000 premières heures de vieillissement à 350°C reste stable autour d'une valeur d'environ 4% (Figure V.14).

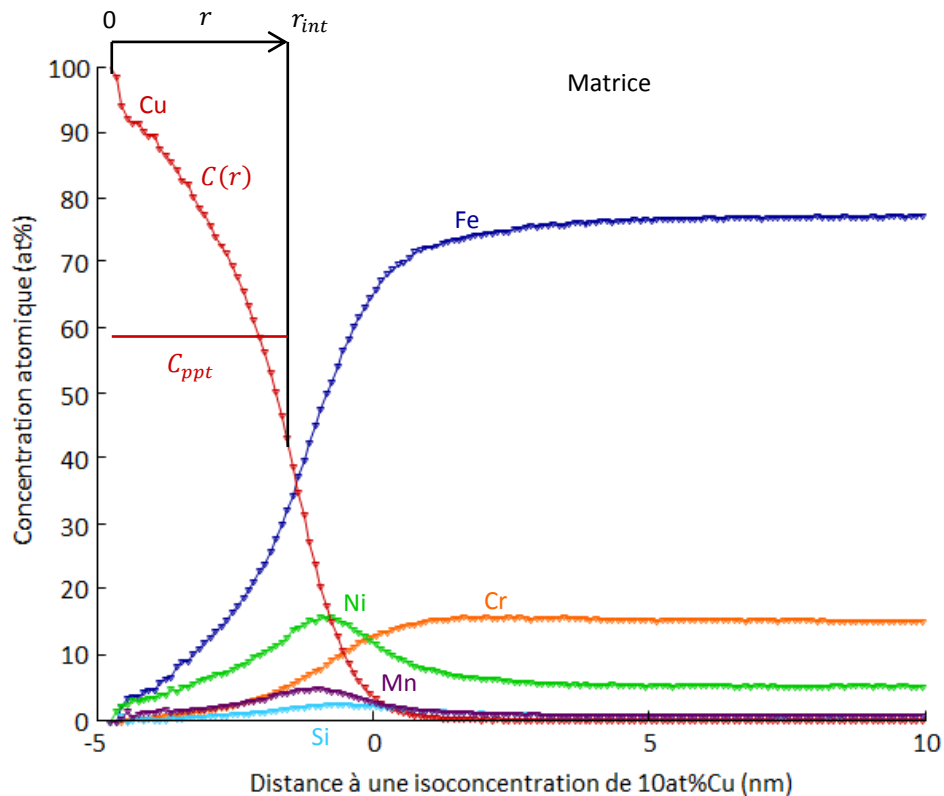


Figure V.13: Intégration suivant le rayon de la concentration en cuivre afin de déterminer une composition moyenne des précipités.

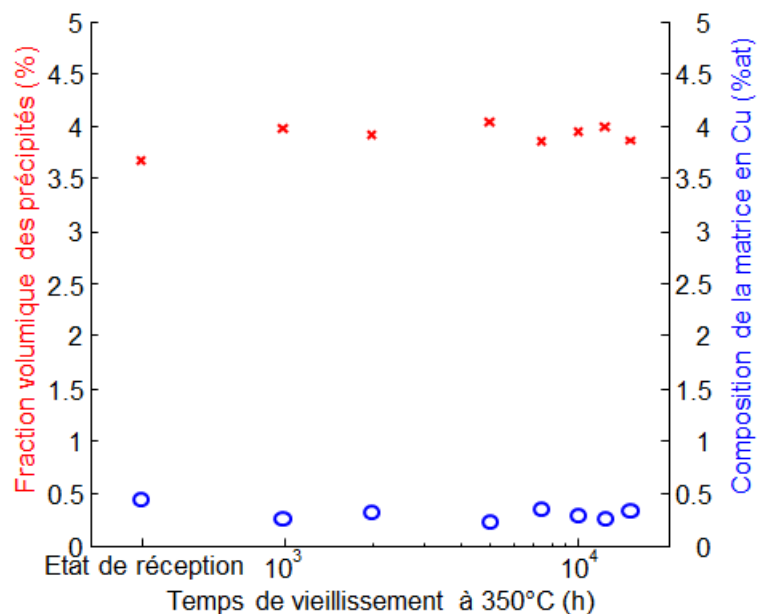


Figure V.14: Evolution au cours du vieillissement à 350°C de la composition en cuivre dans la matrice (ronds bleus) et de la fraction volumique de précipités de cuivre (croix rouges) correspondante, toutes deux déterminées par l'intermédiaire de la sonde atomique tomographique.

2.4.2. Comparaison aux mesures dans l'espace réciproque

Nous avons également déterminé l'évolution de la fraction volumique des précipités à partir des expériences de diffusion centrale sur un grand nombre d'états vieillis. Comme nous l'avons expliqué au chapitre IV, le modèle utilisé pour décrire l'intensité diffusée par les précipités de cuivre prend comme paramètres d'entrée à la fois la fraction volumique et le contraste des précipités avec la matrice. En utilisant les contrastes calculés au chapitre IV pour des précipités de cuivre pur, nous avons obtenu les valeurs de fraction volumique pour les différentes conditions de vieillissement représentées en Figure V.15. Nous avons montré en sonde atomique tomographique que l'hypothèse que nous faisons en considérant les précipités comme étant composés de cuivre pur est un peu forte, mais ce choix est motivé par deux raisons :

- L'intensité mesurée en diffusion aux petits angles est pondérée par le volume des particules qui la diffusent, ce qui signifie que la contribution des précipités de cuivre à l'intensité totale est surtout la contribution des gros précipités de cuivre. Or ces gros précipités sont en moyenne plus riches en cuivre que les petits puisque leur cœur, presque de cuivre pur, représente une fraction bien plus importante de leur volume. Il est donc légitime de considérer que les précipités que l'on "voit" en diffusion centrale sont plus riches en cuivre que ce que nous pouvons mesurer par l'intermédiaire des proxigrammes en sonde atomique.
- Fixer la composition des précipités à 100% de cuivre nous permet de ne pas tenir compte de l'évolution apparente de la composition de la couronne des précipités dans le calcul du contraste. Ainsi cette évolution, que nous supposons due à la précipitation de phase G sur les précipités de cuivre, se traduira en une augmentation apparente de la fraction volumique mesurée.

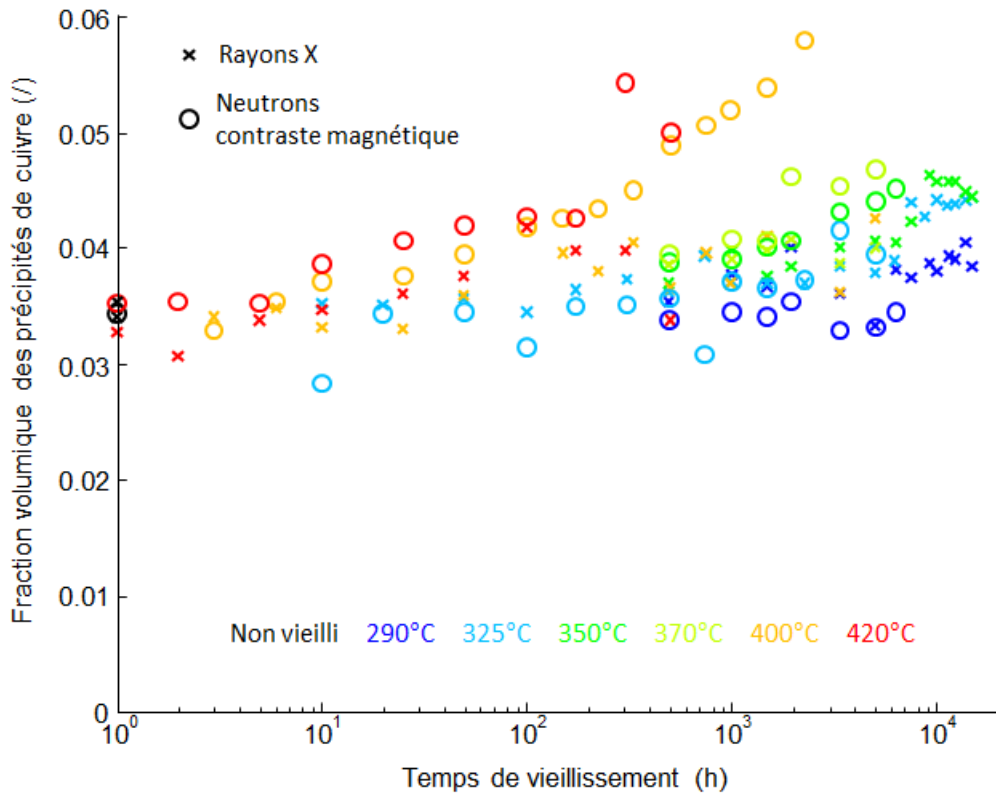


Figure V.15: Evolution au cours des vieillissements aux différentes températures étudiées de la fraction volumique des précipités de cuivre, déduite de la mesure de l'intensité intégrée de la diffusion aux petits angles Q_0 .

Nous observons que selon ces mesures, la fraction volumique des précipités de cuivre semble augmenter tout au long des vieillissements aux différentes températures. Cela paraît être en contradiction avec les mesures obtenues en sonde atomique tomographique. Cette apparente contradiction entre les résultats issus des deux techniques peut s'expliquer en tenant compte du fait que des précipités de nature différente mais de taille voisine (phase G) diffusent de l'intensité dans la même gamme de q . Le recoupement de ces données avec celles obtenues en sonde atomique nous amène donc à penser que ce que nous pourrions interpréter comme une augmentation de la fraction volumique des précipités de cuivre est en fait un signe de l'apparition et de la croissance de la phase G. Cette hypothèse est renforcée par le fait que nous mesurons en diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles deux augmentations de "fraction volumique" (valeur proportionnelle à l'intensité intégrée via un facteur de contraste) différentes, ce qui ne serait pas le cas s'il s'agissait effectivement d'augmentations de la fraction volumique des précipités de cuivre. L'apparition et la croissance de la phase G font l'objet de la partie suivante.

3. Apparition de la phase G

La faible taille et la composition plutôt complexe de la phase G font que nous n'avons pu clairement l'observer qu'en sonde atomique tomographique à une échelle très locale et donc avec une faible statistique. Ainsi, nous ne pourrions décrire sa formation et son évolution que de manière qualitative.

3.1. Précipitation de la phase G

En observant les images de la Figure V.16, représentant pour les différents états métallurgiques étudiés en sonde atomique tomographique les précipités de cuivre et les atomes de silicium dans une tranche de 15nm d'épaisseur des volumes analysés, nous pouvons remarquer trois types de répartition des atomes de silicium. Tout d'abord, à l'état non vieilli, les atomes de silicium apparaissent répartis de manière aléatoire dans la matrice (à l'exclusion d'un très faible enrichissement entourant les précipités de cuivre, trop faible pour être distingué sur de telles images). Puis, dès les premiers temps de vieillissement à 350°C, nous pouvons observer une précipitation du silicium. Nous remarquons, de plus, que ces précipités riches en silicium sont systématiquement accolés aux précipités de cuivre et qu'ils continuent à apparaître et à croître pour les vieillissements plus longs. Enfin, à partir d'environ 10000h de vieillissement à 350°C, nous pouvons commencer à voir apparaître de plus petits regroupements d'atomes de silicium. Ces amas sont répartis de manière homogène dans la matrice à la différence des précipités précédemment mentionnés. Toutes ces observations faites sur la répartition du silicium sont également valables pour le nickel et le manganèse qui sont les deux autres principaux constituants de la phase G. En effet, les répartitions des atomes de nickel, manganèse et silicium dans les volumes de matière vieillie sont analogues comme le confirme l'examen attentif de la Figure III.19.

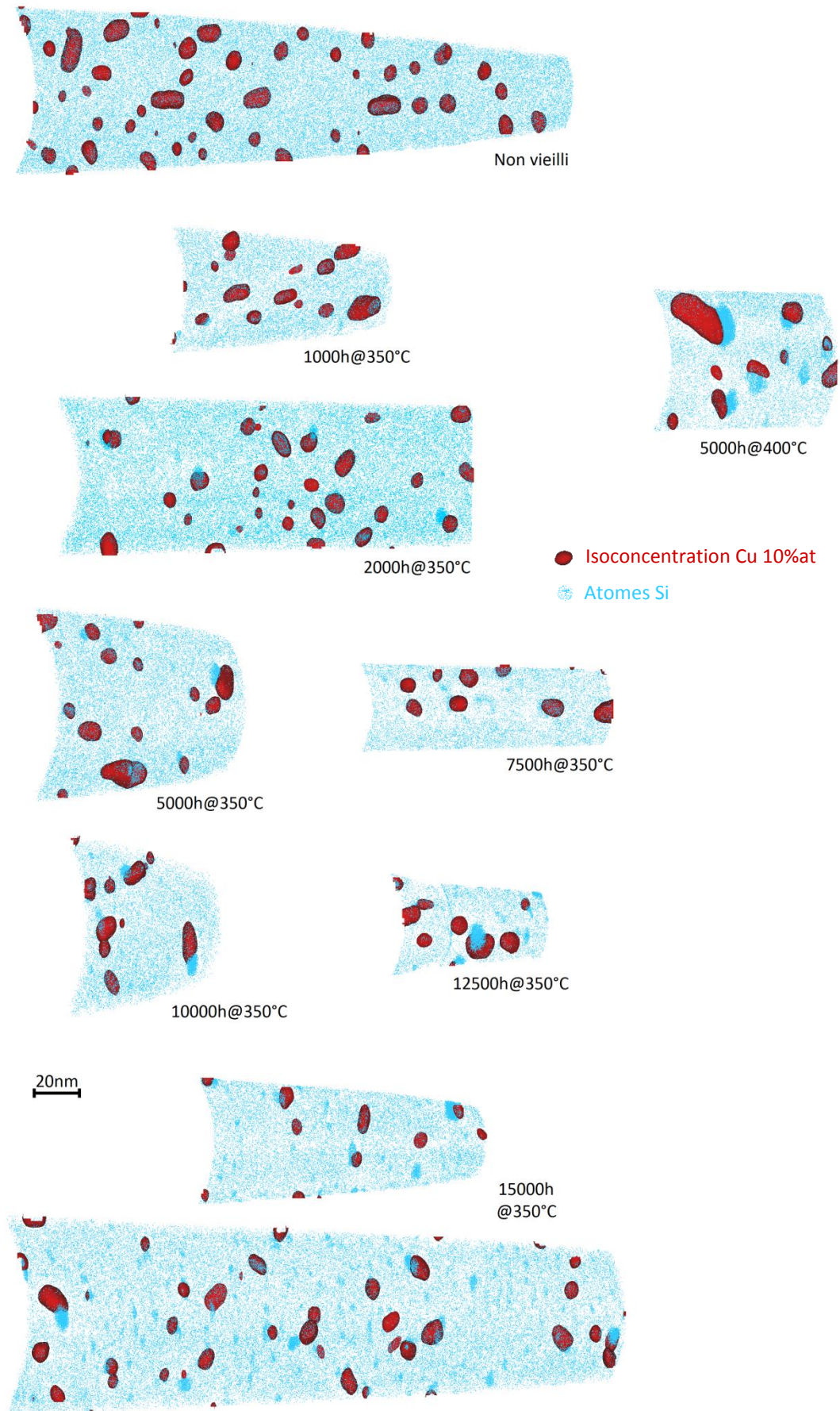


Figure V.16: Images d'une tranche de 15nm d'épaisseur des volumes correspondants aux différents états métallurgiques analysés en sonde atomique tomographique. Les précipités de cuivre sont représentés par des surfaces d'isoconcentration en cuivre (10%at) en rouge et les atomes de silicium par les points bleus.

Nous déduisons de ces observations que la précipitation de la phase G dans le 15-5PH au cours d'un vieillissement à 350°C se fait en deux étapes. En premier lieu, des précipités de phase G se forment sur les précipités de cuivre. La coquille entourant ces derniers, riche en nickel, manganèse et silicium, composants principaux de la phase G observée dans l'alliage, joue alors le rôle de précurseur de cette phase donnant lieu à une germination hétérogène. La germination des amas riches en nickel, manganèse et silicium que nous supposons être des précurseurs de phase G est compatible avec la théorie avancée par A. Mateo et ses coauteurs pour la germination homogène de la phase G (MATEO *et al.*, 1997). Selon leur étude, cette germination homogène se fait en deux étapes. La première est induite par la décomposition spinodale de la matrice ; en effet au cours de cette démixtion les zones riches en fer rejettent le silicium et les zones riches en chrome rejettent le manganèse et le nickel. La démixtion donne donc lieu à l'apparition de domaines riches en ces trois éléments aux "interfaces" des zones riches et pauvres en chrome. Lors de la deuxième étape ces domaines s'enrichissent en nickel, manganèse et silicium jusqu'à atteindre une composition critique proche de celle de la phase G donnant lieu à la transformation en phase G de ces domaines martensitiques cubiques centrés riches en solutés. Les temps d'incubation observés (inférieur à 1000h pour la précipitation hétérogène et inférieur à 10000h pour la précipitation homogène) sont les temps nécessaires pour atteindre la composition critique à laquelle se produit cette transformation de phase. La précipitation de deux populations de précipités de phase G, l'une par germination hétérogène et l'autre par germination homogène a déjà été rapportée dans un acier duplex par M.K. Miller et J. Bentley (MILLER *et al.*, 1990). Cependant dans leur cas, la germination hétérogène se faisait sur les dislocations présentes dans le matériau par court-circuit de diffusion le long de ces dernières.

3.2. Composition, taille et localisation de la phase G

Comme nous venons de l'évoquer au paragraphe précédent, il semble y avoir un lien entre la composition, la taille et la localisation des précipités de phase G dans le 15-5PH pour des vieillissements à 350°C jusqu'à 15000h.

L'examen de la Figure V.17 nous renseigne sur le lien existant entre la localisation des précipités et leur taille ; tous les gros précipités ont germé de manière hétérogène sur les précipités de cuivre et les petits sont dispersés dans la matrice. Si maintenant nous nous intéressons à la composition de ces deux populations de précipités par l'intermédiaire de proxigrammes, nous observons que les gros précipités présents dans le matériau vieilli 15000h à 350°C sont composés d'environ 52%at de nickel, 24%at de silicium, 19%at de manganèse, 4%at de fer et 1%at de cuivre (Figure V.18). Cette composition est parfaitement en adéquation avec la stœchiométrie que l'on trouve dans la littérature pour la phase G en tenant compte des possibles substitutions, comme nous l'avions déjà fait remarquer au chapitre III. En effet, si l'on considère la stœchiométrie $Mn_6Si_7Ni_{16}$, nous devrions mesurer des compositions en nickel, silicium et manganèse respectivement égales à 55,2%at, 24,1%at et 20,7%at. En tenant compte du fait que le fer peut se substituer au nickel dans la structure de la phase G, nous remarquons que la composition mesurée peut donc être considérée identique à celle correspondant au composé stœchiométrique $Mn_6Si_7Ni_{16}$. Nous observons par ailleurs que les amas présents dans le même volume de matière possèdent une composition différente

(Figure V.19). Ils sont beaucoup plus riches en fer et chrome (52%at et 8%at respectivement) et ont aussi une teneur en manganèse (8%at) supérieure à celle en silicium (5%at). Cette composition rappelle fortement celle des coquilles des précipités de cuivre, ce qui nous amène à conclure que les amas et les coquilles sont tous deux des précurseurs de la phase G.

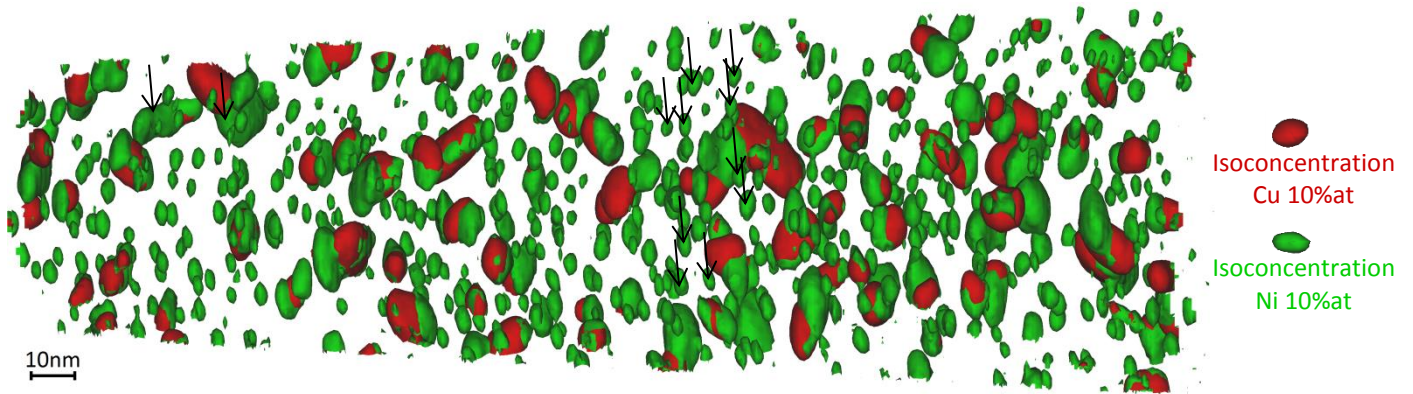


Figure V.17: Précipités riches en cuivre (surfaces rouges d'isoconcentration à 10%at en cuivre) et en nickel (surfaces vertes d'isoconcentration à 10%at en nickel) présents dans un échantillon vieilli 15000h à 350°C analysé par sonde atomique tomographique. Les précipités indiqués par les flèches ont servis au calcul des proxigrammes des Figure V.18 et Figure V.19 (2 flèches de gauche et 10 flèches de droite respectivement).

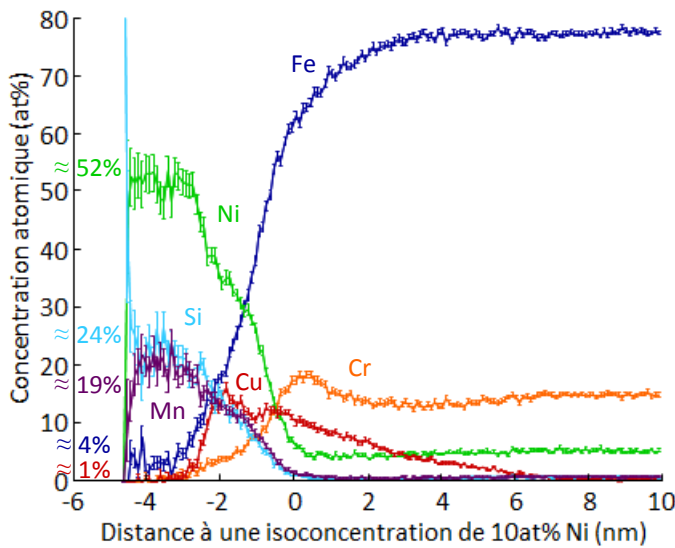


Figure V.18: Proxigramme calculé sur de gros précipités de phase G accolés aux précipités de cuivre dans un volume de matière vieillie 15000h à 350°C (flèches de gauche dans la Figure V.17).

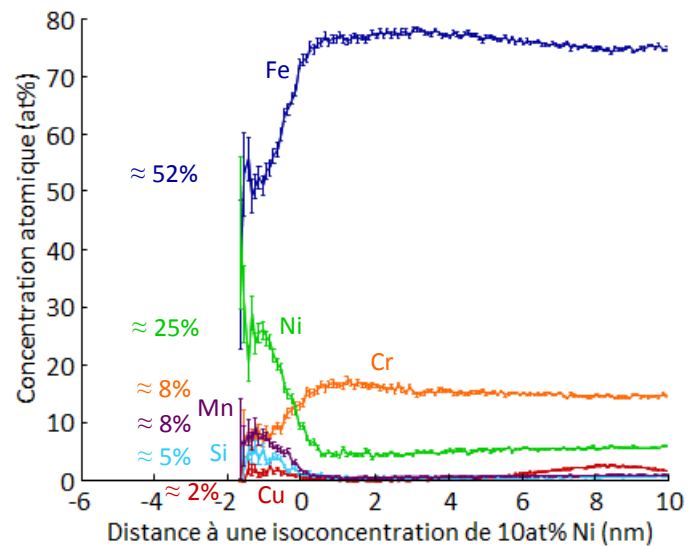


Figure V.19: Proxigramme calculé sur de petits précipités riches en nickel disjoints des précipités de cuivre dans un volume de matière vieillie 15000h à 350°C (flèches de droite dans la Figure V.17).

Nous avons juxtaposé sur la Figure V.20 les proxigrammes obtenus pour les précipités de phase G dans les états vieillis 2000h, 10000h et 15000h à 350°C ainsi que dans l'état vieilli 5000h à 400°C. L'examen des trois premiers nous indique que la composition au cœur des précipités de phase G est à peu près constante au cours du vieillissement à 350°C ce qui est cohérent avec une composition d'équilibre de cette phase. Cependant, la comparaison avec le proxigramme obtenu pour le vieillissement à 400°C nous révèle qu'à cette température, bien que la composition en silicium soit la même que celle dans les précipités formés à 350°C (environ 25%at), la concentration en

fer est plus importante (environ 15%at) et les concentrations en nickel et manganèse sont plus basses (environ 45%at et 15%at respectivement). Nous supposons donc qu'à cette température plus importante l'équilibre thermodynamique entre la phase G et la matrice est modifié et qu'une plus grande partie des sites occupés normalement par les atomes de nickel ainsi qu'une petite partie de ceux occupés par les atomes de manganèse sont occupés par du fer.

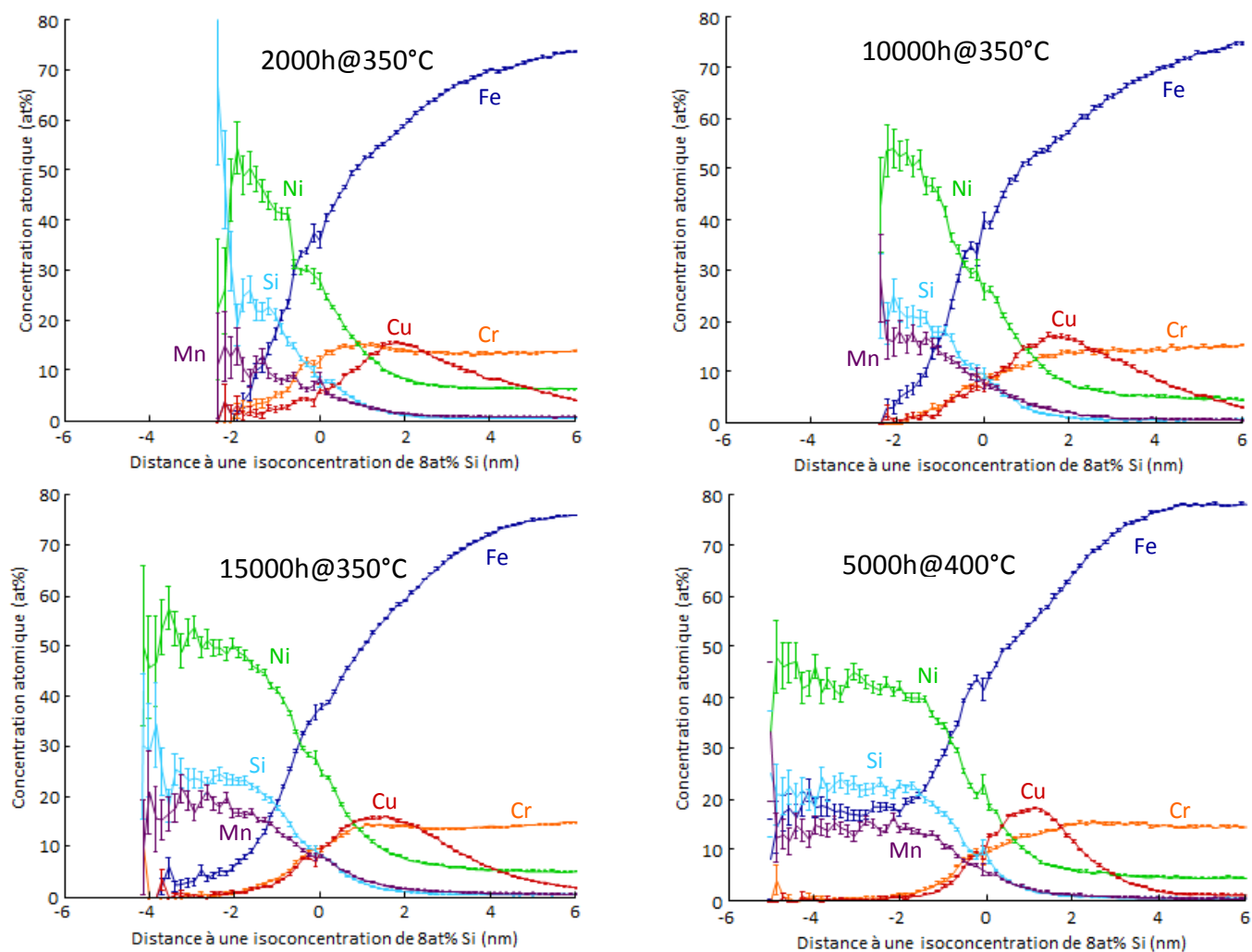


Figure V.20: Proxigrammes obtenus pour les précipités riches en nickel contenus dans les volumes de matière vieillie 2000h, 10000h et 15000h à 350°C et 5000h à 400°C.

3.3. Fraction volumique de la phase G

Nous avons vu au paragraphe 2.4.2 que l'augmentation de l'intensité intégrée Q_0 mesurée lors des expériences de diffusion centrale pourrait raisonnablement être attribuée à la germination et à la croissance de la phase G. Nous pouvons donc supposer qu'une fois soustraite la contribution à l'intensité intégrée des précipités de cuivre, nous pouvons alors déduire de la valeur restante la fraction volumique de la phase G. La détermination de cette fraction volumique par cette méthode indirecte pour le cas de la diffusion des neutrons en contraste magnétique offre l'avantage qu'elle ne nécessite

aucune hypothèse sur la composition des précipités, tant de cuivre que de phase G. Les seules hypothèses dont nous avons besoin dans ce cas sont les deux que nous avons déjà formulées pour les précipités de cuivre :

- Le moment magnétique atomique moyen de la matrice peut être considéré égal à celui d'une solution de 15%at de chrome dans du fer, soit $1,837\mu_B$ (ALDRED, 1976)
- Les précipités de cuivre sont paramagnétiques étant donné qu'ils ont une concentration en fer inférieure à 40%at et que la mesure a été faite à température ambiante (SUMIYAMA *et al.*, 1984)

Auxquelles il faut ajouter que l'on considère que les précipités de phase G sont également paramagnétiques, ce que nous supposons étant donné la différence entre les rayons des précipités de cuivre mesurés en diffusion centrale des rayons X et des neutrons en contraste magnétique (voir paragraphe 2.3). Il vient alors que le contraste des précipités de phase G dans le cas de la diffusion des neutrons en contraste magnétique est égal à celui des précipités de cuivre. L'évolution calculée de la fraction volumique de la phase G au cours des vieillissements aux différentes températures est représentée en Figure V.21. Nous observons, pour des vieillissements jusqu'à environ 6000h, l'apparition et la croissance de phase G pour les températures de 325°C, 350°C, 370°C, 400°C et 420°C. Comme nous pouvions le prévoir, le temps d'incubation diminue avec les températures de vieillissement croissantes et la cinétique de l'augmentation de la fraction volumique semble avoir la même forme quelle que soit la température de vieillissement. La valeur maximale de fraction volumique de phase G mesurée est d'environ 2,5% pour l'échantillon vieilli 5000h à 400°C.

A titre de comparaison, nous avons calculé la fraction volumique maximale des précipités de phase G. Pour ce faire, nous avons réutilisé l'équation (5) obtenue en effectuant le bilan de masse présenté au paragraphe 2.4.1. Nous considérons ici le bilan de masse des atomes de silicium, étant donné que, compte-tenu de la composition nominale de l'alliage et de la composition du composé défini $Mn_6Ni_{14}Si_7$, c'est cette espèce chimique qui est le réactif limitant de la réaction de précipitation de la phase G. En considérant que la réaction de précipitation puisse se poursuivre jusqu'à épuisement total du silicium dans la matrice, nous pouvons alors écrire :

$$\frac{C_0^{Si}}{\Omega_0} = \frac{C_{ppt}^{Si}}{\Omega_{ppt}} f_v + \frac{C_m^{Si}}{\Omega_m} (1 - f_v) = \frac{C_{ppt}^{Si}}{\Omega_{ppt}} f_v \quad (9)$$

Où f_v est la fraction volumique de la phase G, C_0^{Si} , C_{ppt}^{Si} et C_m^{Si} sont les compositions en silicium respectivement en moyenne dans l'alliage, dans les précipités de phase G et dans la matrice et Ω_0 , Ω_{ppt} et Ω_m sont les volumes atomiques moyens respectivement dans le matériau entier, dans les précipités de phase G et dans la matrice. En faisant les trois hypothèses simplificatrices suivantes :

- Le volume atomique moyen dans l'alliage Ω_0 est à peu près égal au volume atomique moyen dans la matrice martensitique
- Le paramètre de maille de la phase G dont la maille compte 116 atomes est environ égal à 4 fois celui de la structure cubique centrée de la matrice (MATEO *et al.*, 1997)
- La composition C_0^{Si} est égale à la composition nominale de l'alliage, 0,75%at,

nous obtenons pour la fraction volumique maximale de phase G : $f_v = \frac{\Omega_{ppt} C_0^{Si}}{\Omega_m C_{ppt}^{Si}} = \frac{64}{58} \frac{0,0075}{0,24} \approx 3,4\%$. Les fractions volumiques que nous avons mesurées sont bien en accord avec cette valeur limite.

Nous pouvons donc conclure qu'au cours du vieillissement de la phase G précipite tout d'abord de manière hétérogène sur les précipités de cuivre puis de manière homogène dans la matrice lorsque le vieillissement se poursuit. La fraction volumique de cette phase augmente au cours du vieillissement jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de grandeur de la fraction volumique des précipités de cuivre.

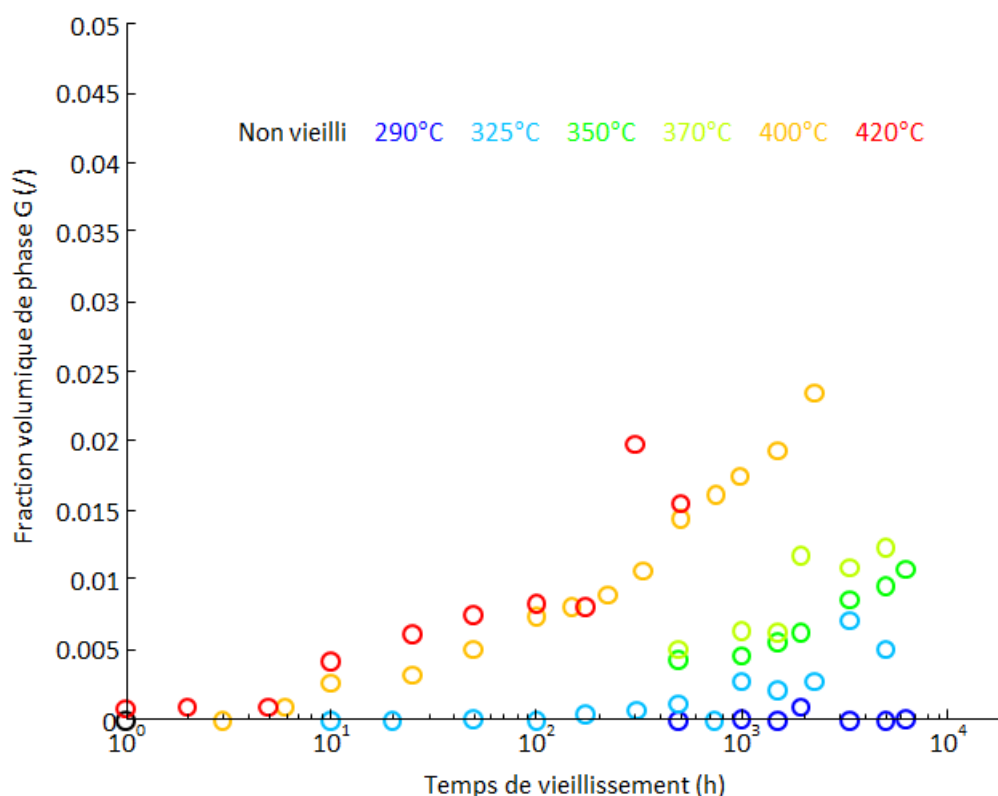


Figure V.21: Fraction volumique de la phase G au cours des vieillissements aux différentes températures déduite de la mesure de l'intensité intégrée Q_0 de la contribution attribuée aux précipités de cuivre en diffusion centrale des neutrons (contraste magnétique).

Conclusion

Nous avons vu, au cours de ce chapitre, de quelle manière apparaissent l'austénite de réversion et les précipités de cuivre et de phase G, ainsi que la manière dont ils évoluent au cours des vieillissements étudiés.

L'austénite présente dans le 15-5PH est très majoritairement formée lors du traitement de précipitation du cuivre par réversion de la martensite. Pendant le vieillissement, sa faible fraction volumique ainsi que sa localisation préférentielle aux joints de lattes et de grains n'évoluent pas de manière significative, seul son rapport d'élançement diminue indiquant la sphéroïdisation de cette phase.

Les précipités de cuivre, apparus lors du traitement thermique aux environs de 500°C, conférant au matériau sa grande résistance mécanique, ne subissent pas d'évolution significative au cours des vieillissements étudiés, que ce soit en termes de composition, de taille ou de fraction volumique.

La phase G, qui apparaît au cours du vieillissement, germe d'abord de manière hétérogène sur les précipités de cuivre dès les premiers temps de vieillissements à 350°C observés en sonde atomique tomographique. Elle germe ensuite dans la matrice pour des temps plus longs certainement en synergie avec la démixtion de la matrice. Pour les états les "plus vieillis" étudiés, les plus gros précipités de phase G sont du même ordre de grandeur de taille que les précipités de cuivre et sont systématiquement accolés à ces derniers et leur fraction volumique reste légèrement inférieure à celle des précipités de cuivre.

- ALDRED A. T., 1976, Ferromagnetism in iron-chromium alloys. I. Bulk magnetization measurements, *Phys. Rev. B*, vol. 14, issue 1, pages 219-227.
- DEGEUSER F. & LEFEBVRE W., 2011, Determination of matrix composition based on solute-solute nearest-neighbor distances in atom probe tomography, *Microsc. Res. Tech.*, vol. 74, issue 3, pages 257-263.
- HABIBI BAIGUIRANI H. R., 2002, The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5 PH stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 338, issue 1-2, pages 142-159.
- ISHEIM D., GAGLIANO M. S., FINE M. E. & SEIDMAN D. N., 2006, Interfacial segregation at Cu-rich precipitates in a high-strength low-carbon steel studied on a sub-nanometer scale, *Acta Mater.*, vol. 54, issue 3, pages 841-849.
- KURDJUMOW G. & SACHS G., 1930, Über den Mechanismus der Stahlhärtung, *Z. Für Phys.*, vol. 64, issue 5-6, pages 325-343.
- MATEO A., LLANES L., ANGLADA M., REDJAIMIA A. & METAUER G., 1997, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *J. Mater. Sci.*, vol. 32, issue 17, pages 4533-4540.
- MILLER M. K. & BENTLEY J., 1990, APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels, *Mater. Sci. Technol.*, vol. 6, issue 3, pages 285-292.
- OSAMURA K., OKUDA H., ASANO K., FURUSAKA M., KISHIDA K., KUROSAWA F. & UEMORI R., 1994, SANS Study of Phase Decomposition in Fe-Cu Alloy with Ni and Mn Addition, *ISIJ Int.*, vol. 34, issue 4, pages 346-354.
- RAABE D., SANDLÖBES S., MILLAN J., PONGE D., ASSADI H., HERBIG M. & CHOI P.-P., 2013, Segregation engineering enables nanoscale martensite to austenite phase transformation at grain boundaries: A pathway to ductile martensite, *Acta Mater.*, vol. 61, issue 16, pages 6132-6152.
- SUMIYAMA K., YOSHITAKE T. & NAKAMURA Y., 1984, Magnetic Properties of Metastable bcc and fcc Fe-Cu Alloys Produced by Vapor Quenching, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 53, issue 9, pages 3160-3165.
- TANAKA M. & CHOI C. S., 1972, The Effects of Carbon Contents and Ms Temperature on the Hardness of Martensitic Fe-Ni-C Alloys, *Trans. ISIJ*, vol. 12, pages 16-25.

Chapitre VI : Cinétique de la démixtion de la matrice

Dans ce chapitre, nous focaliserons notre attention sur l'évolution de la démixtion de la matrice, supposée être responsable des évolutions de propriétés mécaniques du matériau étudié au cours de son vieillissement. Nous établirons au cours d'une première partie les cinétiques d'évolution de cette démixtion. Nous nous intéresserons notamment aux évolutions de l'étendue spatiale et de l'amplitude des fluctuations de composition engendrées par la démixtion. Dans une seconde partie, nous discuterons l'effet de l'application d'une contrainte pendant le vieillissement sur la cinétique de démixtion.

1. Cinétique d'évolution des fluctuations de composition en chrome au cours du vieillissement thermique

L'évolution de la démixtion est ici décrite en terme d'évolution de l'étendue spatiale, caractérisée par la longueur de cohérence, et de l'amplitude des fluctuations de composition, toutes deux définies au chapitre IV.

1.1. Observation de l'évolution de la démixtion par sonde atomique tomographique : cinétique de vieillissement à 350°C

La sonde atomique tomographique, fournissant une description de la composition chimique à une échelle de l'ordre de la distance interatomique, est idéale pour observer les fluctuations de composition qui se développent au cours de la décomposition spinodale des alliages fer-chrome. Elle a pour cette raison été très souvent utilisée dans l'étude de ce phénomène (BROWN *et al.*, 1991), (LEAX *et al.*, 1992), (HYDE *et al.*, 1995b), (DANOIX *et al.*, 2000), (PAREIGE *et al.*, 2011), (DANOIX *et al.*, 2013).

1.1.1. Distributions de fréquence de composition et paramètre V

La manière la plus simple pour constater le développement et l'évolution de ces fluctuations est de tracer des histogrammes de distribution de fréquences de concentration en fer et chrome, notion introduite au chapitre II. La Figure VI.1 présente quatre de ces histogrammes réalisés sur un état non-vieilli et trois états à différents stades de vieillissement à 350°C, ainsi que l'image d'une tranche d'une épaisseur de 10nm de la répartition des atomes de chrome dans un échantillon de l'état en question. Les histogrammes que nous montrons ici ont été réalisés sur des sous volumes ne contenant pas de précipités. La boîte utilisée pour sonder la composition en différents points de ces sous-volumes est un parallélépipède à base carrée de 1 nm de côté dans le plan d'analyse et contenant 100 atomes (ce qui définit sa longueur dans la direction d'analyse).

Nous observons tout d'abord que même à l'état non vieilli la distribution mesurée ne correspond pas exactement à une distribution aléatoire. Dans l'état de réception du matériau étudié, une faible démixtion est donc déjà présente. Nous remarquons ensuite qu'au cours du vieillissement la distribution mesurée s'écarte de plus en plus de la distribution aléatoire. La distribution de fréquences de concentration en chrome s'élargit de manière asymétrique (fréquences des zones pauvres plus importantes que celles des zones riches) et la composition la plus fréquente se décale vers les basses concentrations. Bien entendu, la distribution correspondant au fer se comporte de manière opposée : élargissement asymétrique mais décalage de la concentration la plus fréquente vers les fortes concentrations.

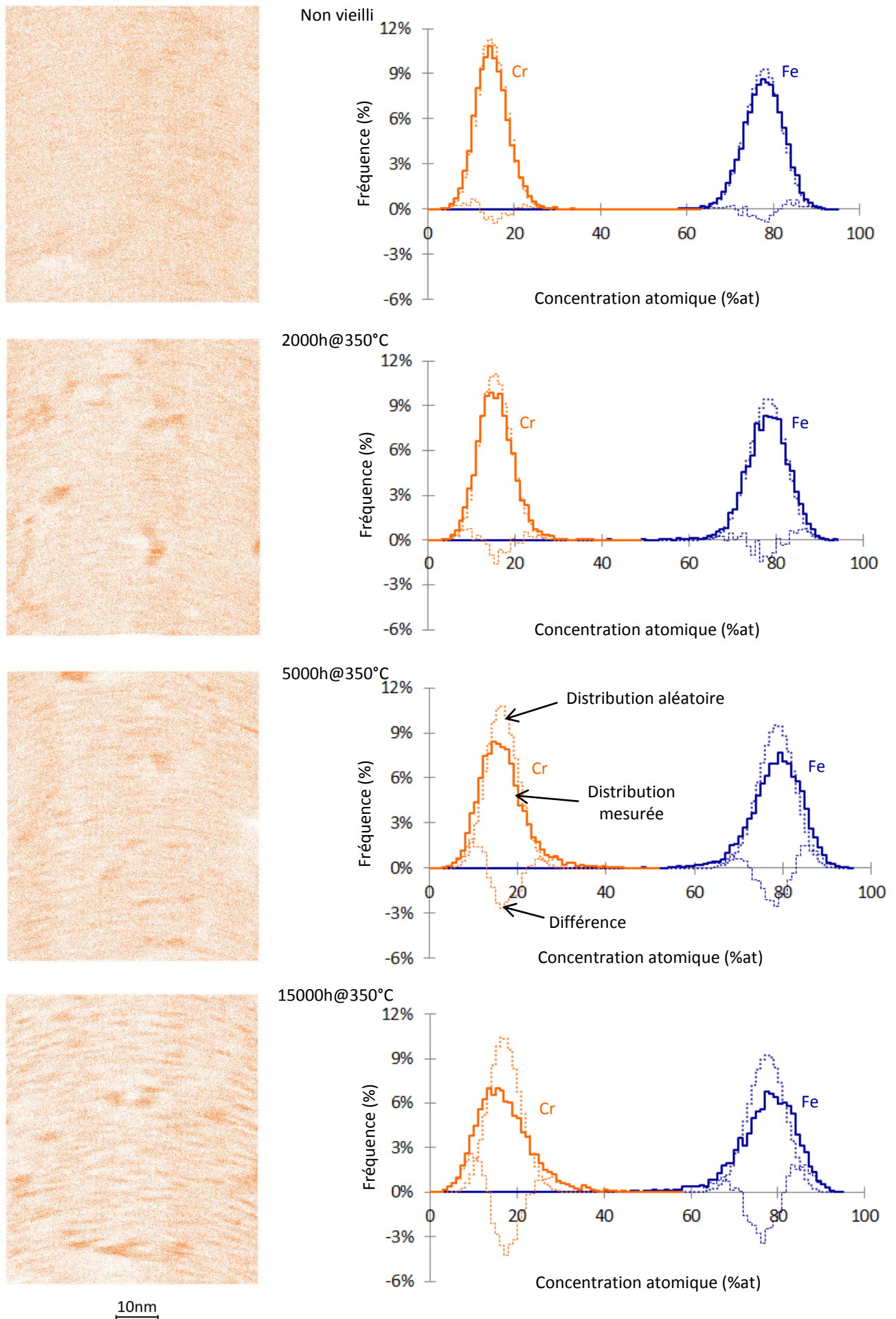


Figure VI.1: Visualisation de la formation de zones riches et pauvres en chrome dans des tranches d'épaisseur 10nm de matière à différents stades de vieillissement à 350°C (images de gauche) et distributions de fréquence de concentration en chrome et fer dans la matrice du volume correspondant (histogrammes de droite).

Cette description nous aide à nous représenter ce qu'il se passe au sein du matériau lors du vieillissement mais ne quantifie pas le phénomène. Le calcul du paramètre V , introduit par D. Blavette et ses coauteurs (BLAVETTE *et al.*, 1988), nous permet d'aller un peu plus loin en quantifiant l'écart de la distribution mesurée $M(C)$ à la distribution aléatoire $A(C)$:

$$V = \frac{\sum_C |M(C) - A(C)|}{\sum_C A(C)} \quad (1)$$

Il correspond tout simplement à l'aire couverte par la différence des deux distributions. Les valeurs mesurées du paramètre V pour les différentes conditions de vieillissement étudiées en sonde atomique sont reportées dans le Tableau VI.1 et représentées sur la Figure VI.2. Le paramètre V n'a pas été déterminé pour l'échantillon vieilli 10000h à 350°C en raison du faible volume analysé et du fait qu'il contient un joint de grain rendant impossible la définition de sous-volumes représentatifs de la matrice.

Etat métallurgique	Non-vieilli	1000h @350°C	2000h @350°C	5000h @350°C	7500h @350°C	10000h @350°C	12330h @350°C	15000h @350°C	5000h @400°C
Paramètre V	0,08	0,13	0,11	0,30	0,34	-	0,38	0,45	0,60

Tableau VI.1: Valeurs du paramètre V mesurées pour les différents états étudiés en sonde atomique tomographique.

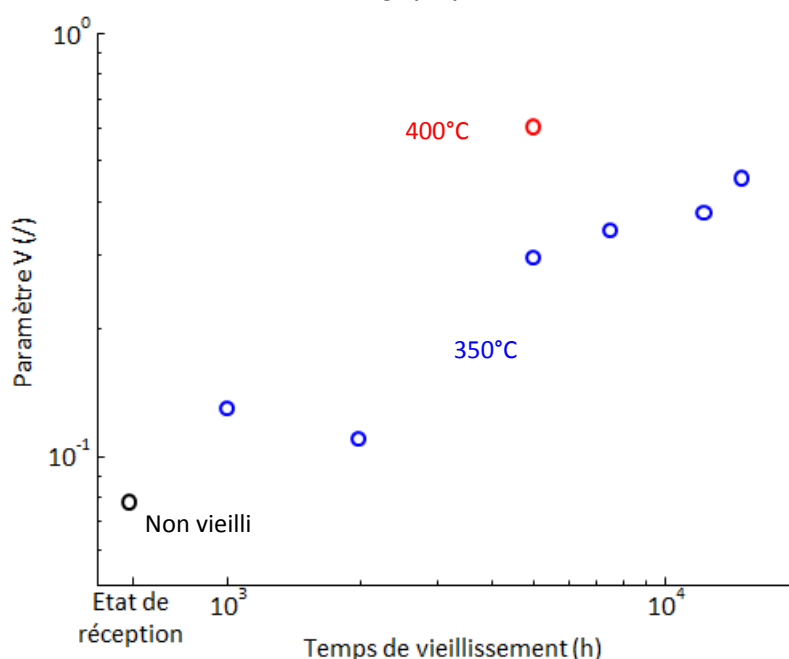


Figure VI.2: Evolution de paramètre V au cours du vieillissement.

Nous remarquons que la valeur obtenue pour le paramètre V dans l'état vieilli 5000h à 400°C, environ 0,6, est inférieure à celle obtenue par E. Hery, environ 0,85, dans les mêmes conditions de vieillissement sur un alliage 15-5PH amené au niveau 1070MPa (HERNY, 2006). Seule la température du traitement thermique de précipitation du cuivre différencie ce matériau de celui que nous étudions ici (15-5PH traité au niveau 1200MPa), elle est de 550°C pour le niveau 1070MPa et de 505°C dans notre cas. Nous supposons donc que le traitement thermique de précipitation influence l'état initial de la

distribution du chrome dans la matrice impactant son évolution au cours du vieillissement. Une précédente étude de J.C. LaSalle et L.H. Schwartz a déjà montré que la température du traitement de remise en solution d'un alliage Fe-32Cr pouvait modifier la cinétique d'évolution de sa démixtion au cours d'un vieillissement à 500°C (LASALLE *et al.*, 1986). Nous remarquons également que les valeurs de paramètre V que nous trouvons sont inférieures à celles calculées dans le cas d'alliages bien plus riches en chrome vieillis à des températures et des temps similaires (DANOIX *et al.*, 2000). Cela s'explique par cette différence de composition en chrome des alliages. En effet, la concentration en chrome pour une température de vieillissement donnée conditionne la force motrice de la démixtion. Dans notre cas la très basse concentration en chrome de l'alliage étudié fait qu'aux températures d'environ 300°C – 400°C nous nous trouvons très proche du bord de la lacune de miscibilité dans le diagramme d'équilibre thermodynamique du binaire fer-chrome. La force motrice de la démixtion est donc faible et les décompositions de la matrice observées, mêmes pour des temps de vieillissement très longs, sont peu avancées.

Bien que le paramètre V soit lié à l'amplitude des fluctuations de composition dues à la démixtion comme nous le montrerons au paragraphe 1.1.3, il ne nous apporte aucune information sur l'étendue spatiale de ces fluctuations.

1.1.2. Fonctions de distribution radiales (RDFs)

Afin d'obtenir à la fois l'amplitude et l'étendue spatiale des fluctuations, nous avons calculé les fonctions de distribution radiale des atomes de chrome autour des atomes de chrome dans les sous-volumes de matrice que nous avons utilisés pour établir les histogrammes présentés au paragraphe précédent. Comme nous l'avons expliqué au chapitre II, le calcul de ces RDFs nous donne la fonction d'autocorrélation chrome-chrome pour les différents états étudiés (Figure VI.3). Nous rappelons ici que le fit de cette fonction d'autocorrélation avec le modèle détaillé au chapitre IV nous permet de déterminer les caractéristiques amplitude, longueur de cohérence et longueur d'onde (Figure IV.8 et Figure IV.10). Les jeux de ces trois paramètres ainsi déterminés pour les différents états étudiés sont présentés dans le Tableau VI.2 et sur la Figure VI.4. Nous pouvons constater que si la mesure de l'amplitude semble concluante et montre une augmentation continue avec le temps de vieillissement à 350°C, l'évolution de l'étendue spatiale des fluctuations ne semble pas pouvoir être extraite de nos mesures pour les états faiblement décomposés à cause d'une trop grande dispersion des valeurs mesurées. En ce qui concerne la longueur d'onde, cette dispersion était attendue ; en effet l'absence d'oscillations de l'autocorrélation en fonction de la distance nous restreint au cas où la longueur d'onde est grande devant la longueur de cohérence (cas des états faiblement décomposés, voir chapitre IV). En ce qui concerne la longueur de cohérence, nous remarquons qu'à part pour l'état vieilli 5000h à 400°C pour lequel celle-ci est nettement plus grande, les longueurs de cohérence déterminées sont dispersées entre environ 8Å et 15Å sans relation évidente avec le temps de vieillissement à 350°C. Nous pouvons donc conclure que nos mesures, extraites des RDFs calculées sur les volumes de matière analysés, permettent de quantifier l'amplitude des fluctuations mais pas leur étendue spatiale, tant que les microstructures ne sont pas suffisamment décomposées. La difficulté rencontrée dans la détermination de l'étendue spatiale des fluctuations pour les états peu décomposés vient probablement d'une convolution des distances mesurées avec la résolution spatiale de l'instrument. Cette dernière, qui est

excellente dans la direction d'analyse, est supérieure à quelques distances atomiques dans le plan d'analyse, ce qui pourrait expliquer que la valeur moyenne de la longueur de cohérence mesurée dans les états peu décomposés, d'environ 12Å, est à peu près égale à quatre fois le paramètre de maille de la matrice.

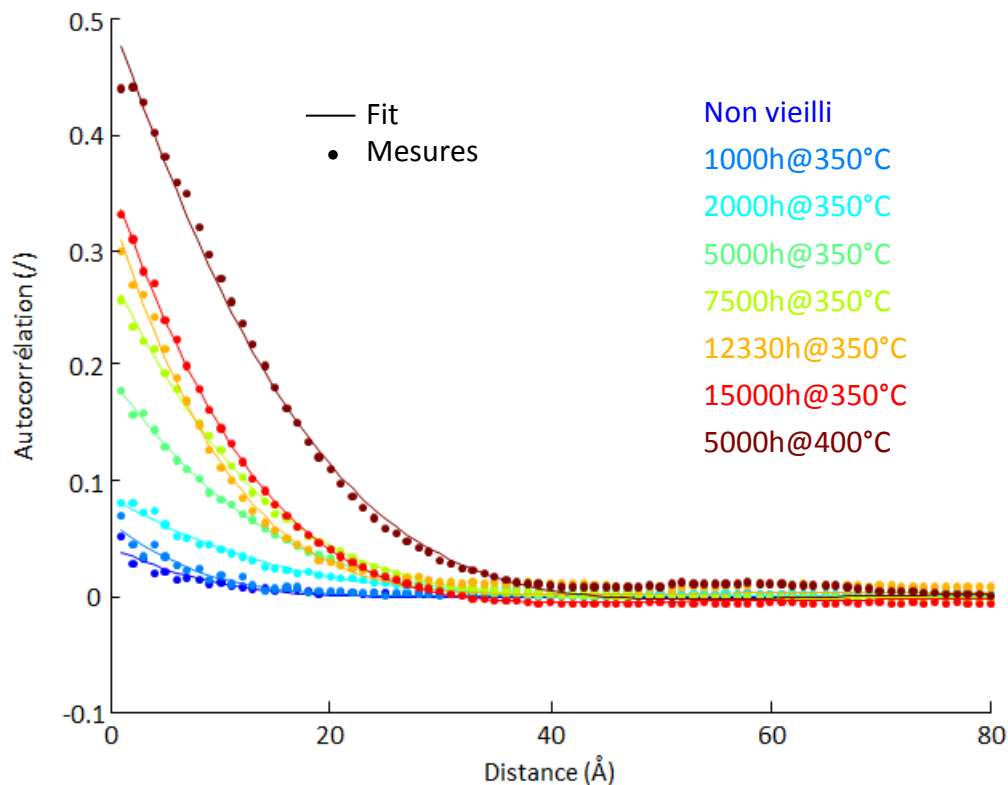


Figure VI.3: Fonctions d'autocorrélation chrome-chrome extraites des RDFs calculées sur les volumes analysés en sonde atomique tomographique et leur fit.

Etat métallurgique	Amplitude A (/)	Longueur de cohérence ξ (Å)	Longueur d'onde λ (Å)
Non vieilli	0,04	9,4	58,8
1000h@350°C	0,05	8,4	52,0
2000h@350°C	0,06	15,1	94,7
5000h@350°C	0,09	14,2	89,0
7500h@350°C	0,11	13,8	86,6
10000h@350°C	-	-	-
12330h@350°C	0,12	10,7	67,4
15000h@350°C	0,13	13,3	69,4
5000h@400°C	0,15	18,3	84,2

Tableau VI.2: Valeurs des paramètres amplitude, longueur de cohérence et longueur d'onde des fluctuations de composition mesurés en sonde atomique tomographique pour les différents états analysés.

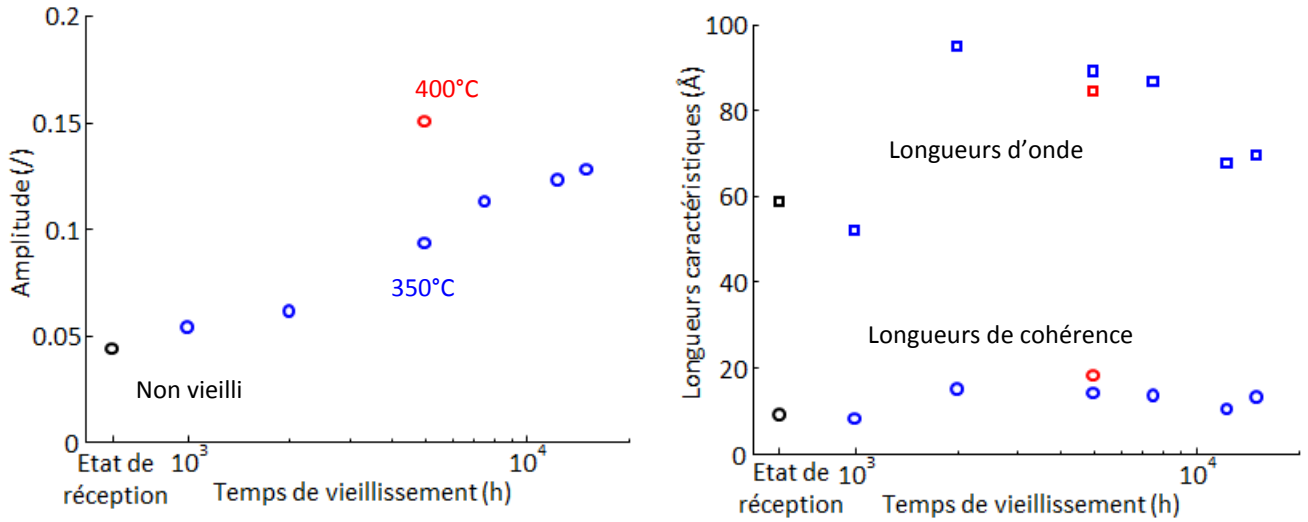


Figure VI.4: Evolutions de l'amplitude, de la longueur de cohérence et de la longueur d'onde au cours du vieillissement déterminées en sonde atomique tomographique.

1.1.3. Corrélation entre amplitude et paramètre V

Il paraît naturel que le paramètre V soit lié à l'amplitude A des fluctuations. Afin de vérifier si ces deux grandeurs sont bien corrélées, nous avons tracé en Figure VI.5 le paramètre V en fonction de l'amplitude associée. Nous observons que pour les états étudiés le paramètre V que nous mesurons peut être représenté par une loi puissance d'équation :

$$V \approx 10 A^{1,6} \quad (2)$$

Toutefois, compte-tenu des faibles volumes de matière utilisés pour la détermination de ces deux grandeurs, il serait bon, pour confirmer cette relation empirique, d'analyser un plus grand nombre d'échantillons de chaque état.

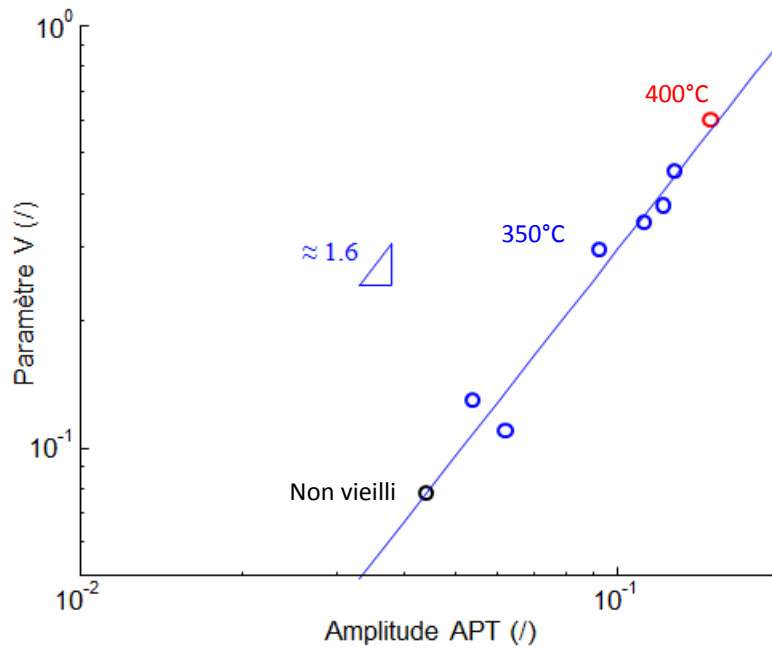


Figure VI.5: Corrélation du paramètre V à l'amplitude des fluctuations de composition en chrome.

1.2. Cinétiques d'évolution isothermes

Les mesures de la longueur de cohérence, de la longueur d'onde et de l'amplitude des fluctuations de composition en chrome et fer sont extraites des expériences de diffusion centrale des rayons X et des neutrons par fit de l'intensité diffusée en fonction de la norme du vecteur de diffusion q tenant compte des différentes contributions au signal dont les modèles d'interprétation sont présentés au chapitre IV. Pour la plupart des mesures effectuées, comme nous l'avons déjà discuté au chapitre IV, les caractéristiques longueur d'onde et longueur de cohérence ne peuvent pas être déterminées de manière indépendante, en grande partie du fait du recouvrement partiel des contributions des précipités de cuivre et des fluctuations que nous cherchons ici à mesurer. A l'exception de quelques points pour lesquels la réaction de démixtion est la plus avancée, nous trouvons des valeurs de longueur d'onde environ égales à celles de la longueur de cohérence multipliées par 2π . Nous ne discuterons donc pas par la suite les résultats obtenus pour la longueur d'onde qui seraient redondants avec la longueur de cohérence.

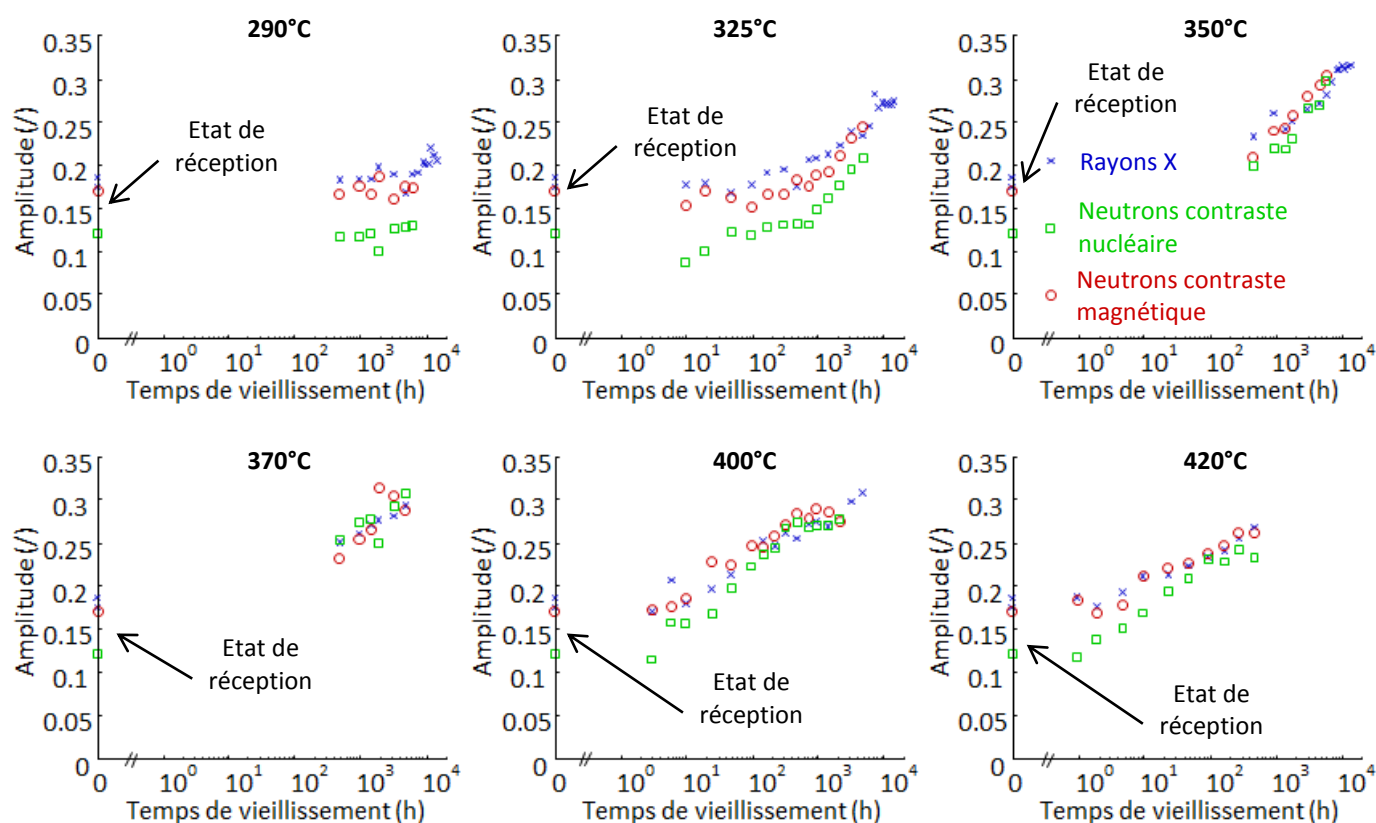


Figure VI.6: Comparaison des valeurs obtenues en diffusion centrale avec les 3 types de contrastes utilisés pour l'amplitude des fluctuations de composition au cours des six vieillissements étudiés.

L'amplitude et la longueur de cohérence ayant été déterminées en utilisant trois natures de contraste différentes, nous pouvons en premier lieu vérifier que les valeurs obtenues pour chacun de ces contrastes sont cohérentes entre elles. Les valeurs de l'amplitude (grandeur sans dimension) et de la longueur de cohérence sont tracées en fonction du temps de vieillissement pour les six températures utilisées en Figure VI.6 et Figure VI.7 respectivement. En examinant la Figure VI.6, nous constatons que pour les rayons X et les neutrons en contraste magnétique les valeurs de l'amplitude sont

sensiblement identiques quelles que soient la température et la durée de vieillissement mais que pour les neutrons en contraste nucléaire les valeurs de l'amplitude inférieures à environ 0,2 sont systématiquement plus basses que les valeurs correspondantes mesurées en utilisant les deux autres contrastes. Cette différence peut provenir du fait que, dans le cas des rayons X et du contraste magnétique des neutrons, la répartition des éléments solutés tels que le nickel et le manganèse, qui sont rejetés par les domaines riches en chrome (MATEO *et al.*, 1997) et qui sont les principaux constituants des coquilles des précipités de cuivre, a peu d'influence. En effet ces éléments ont un facteur de diffusion proche du facteur de diffusion moyen de la matrice (rayons X) et leur présence ou leur absence ne va pas grandement influencer les propriétés magnétiques (neutrons, contraste magnétique). Par contre, en contraste nucléaire dans le cas des neutrons, la répartition de ces éléments (surtout du manganèse qui possède une longueur de diffusion de -3,73fm alors que la longueur de diffusion moyenne dans la matrice est d'environ 9fm (SEARS, 1984)) peut grandement influencer le contraste, pouvant éventuellement nécessiter l'introduction d'une contribution supplémentaire à l'intensité diffusée, complexe à définir. Nous pouvons donc conclure de ces observations que, pour l'amplitude des fluctuations, un bon accord est obtenu entre les valeurs obtenues en utilisant les rayons X et les neutrons en contraste magnétique. Les valeurs obtenues en diffusion centrale des neutrons en contraste nucléaire sont, quant à elles, moins fiables et ne seront donc plus considérées par la suite.

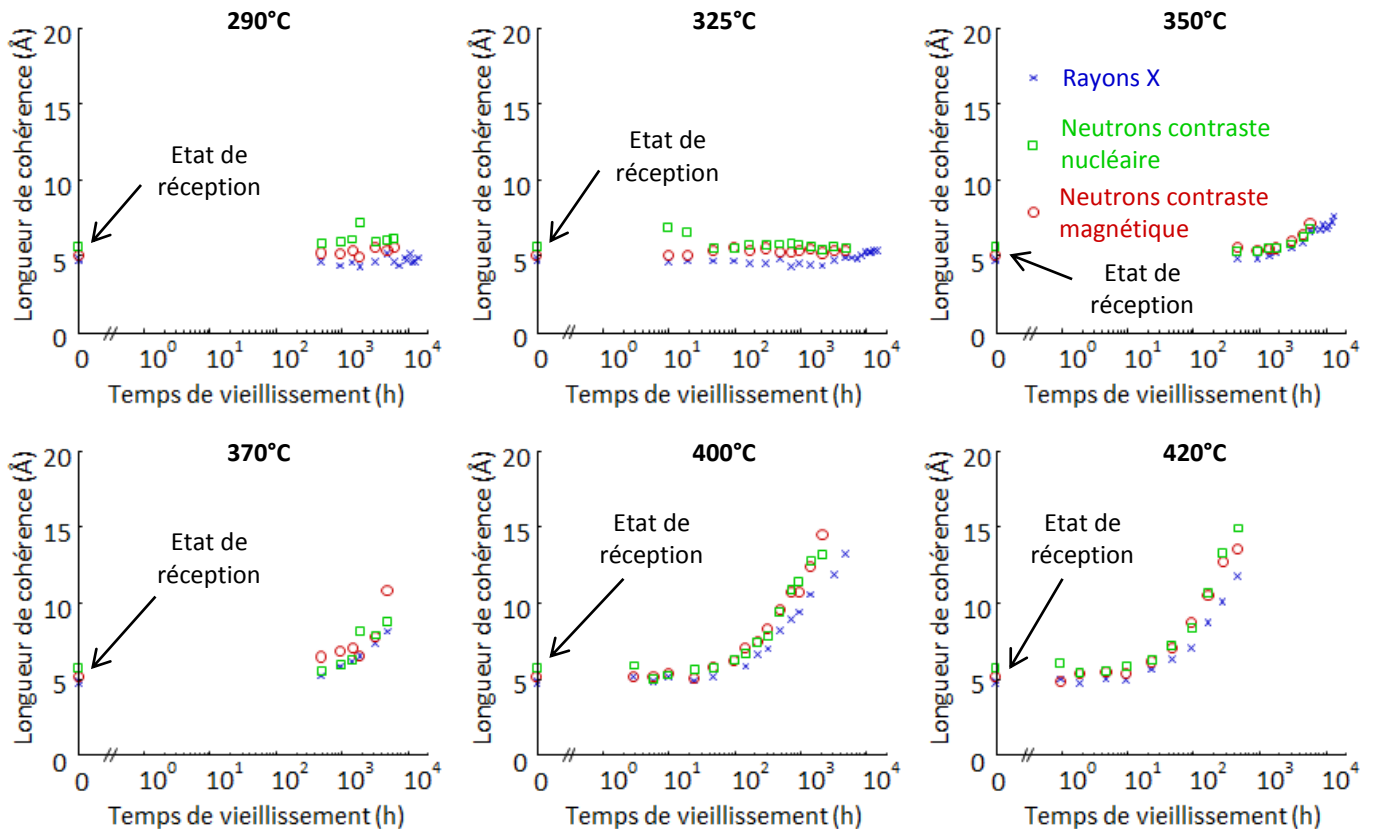


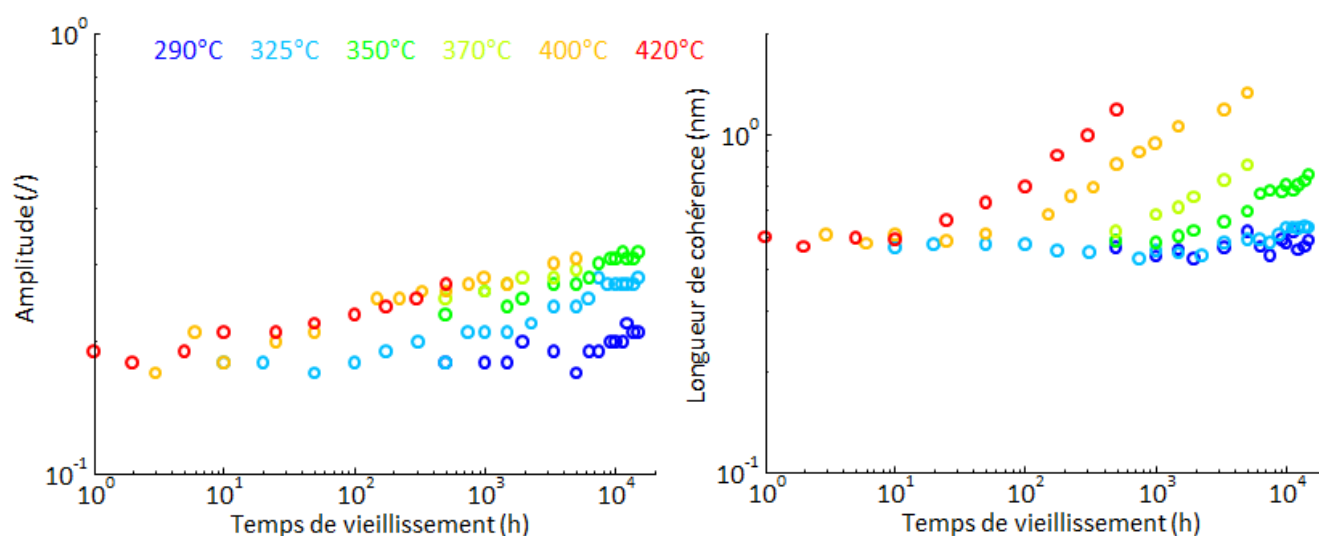
Figure VI.7: Comparaison des valeurs obtenues en diffusion centrale avec les 3 types de contrastes utilisés pour la longueur de cohérence des fluctuations de composition au cours des six vieillissements étudiés.

L'examen de la Figure VI.7, en revanche, nous apprend que les valeurs de la longueur de cohérence sont globalement identiques quel que soit le contraste utilisé pour les

déterminer. Nous pouvons donc en conclure que, pour ce qui est de la longueur de cohérence, nous avons un bon accord entre les valeurs issues des trois contrastes.

Par la suite, tout en gardant cela à l'esprit, nous ne discuterons que les valeurs extraites des expériences de diffusion aux petits angles des rayons X afin de ne pas alourdir le discours et les représentations graphiques.

Nous représentons à présent sur un unique graphique (FigureVI.8 à gauche) les évolutions de l'amplitude au cours du temps aux différentes températures et sur un autre (FigureVI.8 à droite) celles de la longueur de cohérence. Nous pouvons tout d'abord remarquer que ces deux grandeurs ne sont pas nulles dans le cas du matériau non vieilli. Cela peut s'expliquer en partie par la présence des ségrégations de chrome sur les dislocations, déjà présentes à l'état non vieilli comme nous l'avons montré au chapitre III. Par ailleurs, l'examen de l'histogramme de fréquence de concentration en chrome et en fer à l'état non vieilli présenté en Figure VI.1 nous révèle que même dans des zones de matrice libres de dislocations la distribution des atomes de chrome n'est pas tout à fait aléatoire. Ce faible écart à une distribution aléatoire peut également contribuer au fait que l'on mesure une amplitude et une longueur caractéristique de fluctuations de composition en chrome non nulles même dans l'état non vieilli.



FigureVI.8: Cinétiques d'évolution de l'amplitude (à gauche) et de la longueur de cohérence (à droite) des fluctuations de composition au cours des vieillissements aux différentes températures étudiées.

L'examen de la FigureVI.8 nous laisse supposer que les deux évolutions de l'amplitude et de la longueur de cohérence peuvent être décrites par la somme d'une constante P_0 et d'une loi puissance du temps de vieillissement t , d'exposant a (une droite de pente a en échelle log-log) dont le préfacteur k est une fonction de la température de vieillissement T :

$$P_0 + (k(T).t)^a \quad (3)$$

La Figure VI.9 présente les fits des données aux différentes températures obtenus avec ce type de loi. Les exposants ainsi déterminés sont reportés dans le Tableau VI.3. Les valeurs P_0 pour l'amplitude et la longueur de cohérence, obtenues en moyennant les valeurs aux différentes températures de vieillissement, sont respectivement d'environ 0,16 et 0,43nm. La dépendance à la température de vieillissement des préfacteurs de la

loi puissance sera discutée au paragraphe suivant. Nous pouvons remarquer que la température de vieillissement de 290°C se distingue des autres par le fait qu'à cette dernière, même pour des durées de vieillissement de plus de 10000h, ni l'amplitude, ni la longueur de cohérence des fluctuations n'évoluent dans des proportions mesurables. Nous ne tiendrons donc pas compte des fits des données obtenues à cette température de vieillissement.

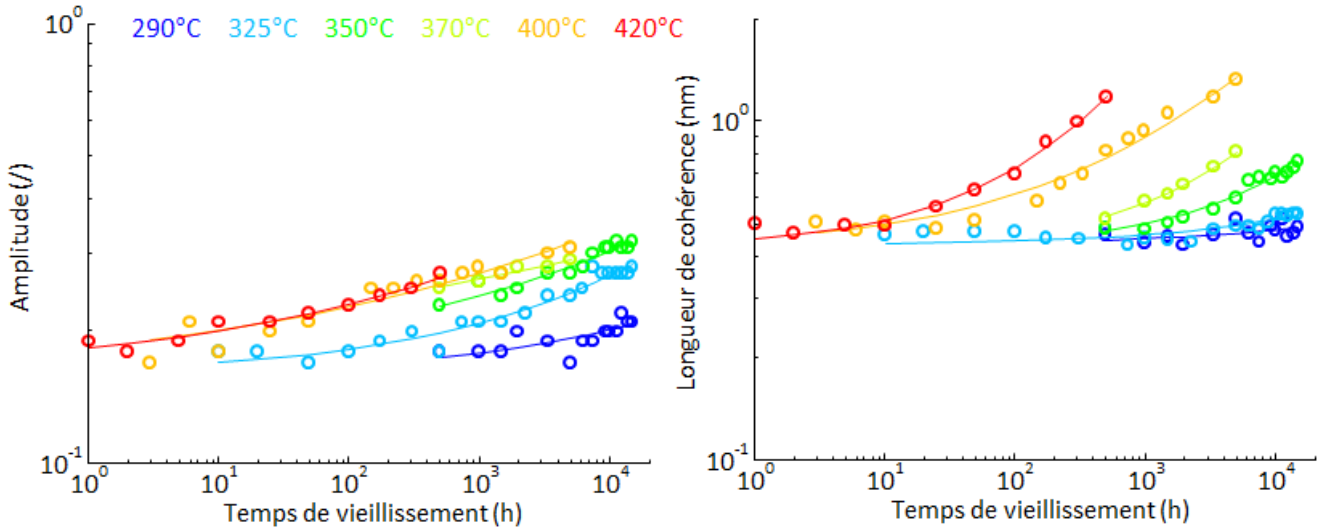


Figure VI.9: Fits des cinétiques d'évolution de l'amplitude (à gauche) et de la longueur de cohérence (à droite) des fluctuations de composition au cours des vieillissements aux différentes températures étudiées par une loi de la forme donnée en (3).

Température de vieillissement	325°C	350°C	370°C	400°C	420°C
Amplitude	0,337	0,250	0,154	0,218	0,244
Longueur de cohérence	0,413	0,579	0,606	0,419	0,568

Tableau VI.3: Valeurs des exposants α obtenus pour les évolutions de l'amplitude et de la longueur de cohérence aux différentes températures supérieures à 300°C.

1.3. Equivalence temps-température

Nous constatons que les exposants déterminés pour les évolutions de l'amplitude et de la longueur de cohérence peuvent être considérés indépendants de la température (Tableau VI.3). Les évolutions aux différentes températures peuvent donc toutes être représentées par une loi de la forme donnée en (3) avec un unique couple de valeurs moyennes de P_0 et α pour chaque caractéristique. Nous représentons en Figure VI.10 les fits obtenus en prenant pour l'amplitude aux différentes températures les valeurs de P_0 et α égales à 0,16 et 0,241 respectivement. Nous représentons également en Figure VI.11 les fits obtenus en prenant pour la longueur de cohérence aux différentes températures les valeurs de P_0 et α égales à 0,43 et 0,517 respectivement. Seul le préfacteur k du terme en loi puissance est une fonction croissante de la température de vieillissement T , que nous supposons être de type loi d'Arrhenius :

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

k_0 étant une constante de fit et R la constante des gaz parfaits.

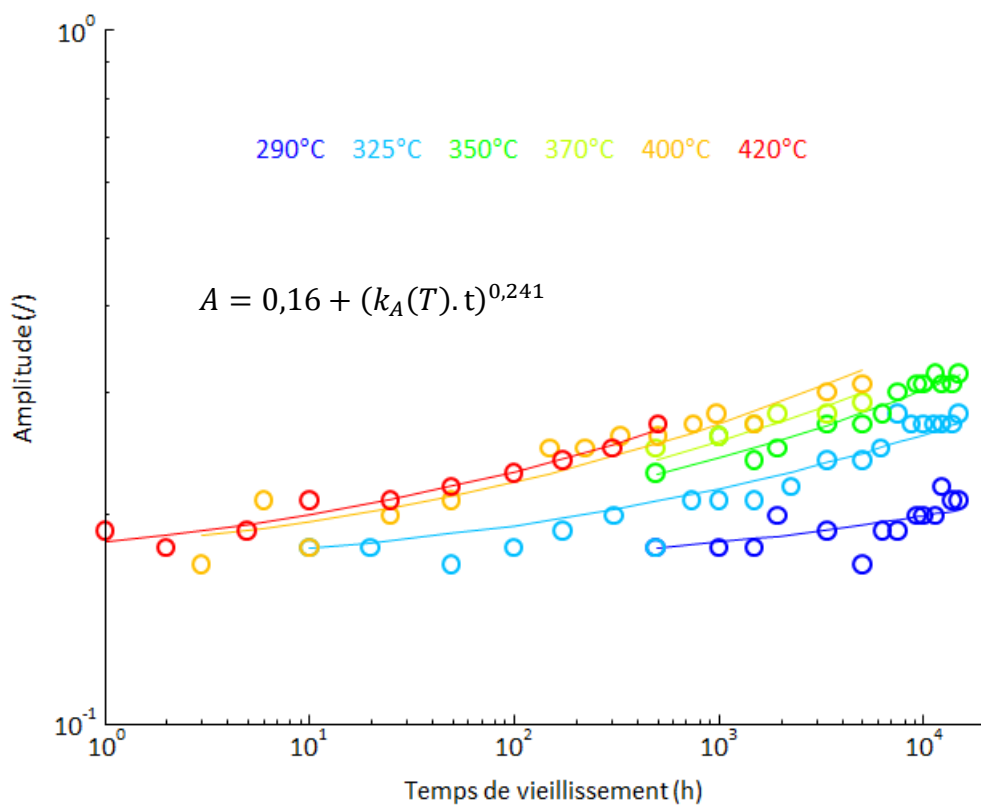


Figure VI.10: Fits des évolutions de l'amplitude au cours des vieillissements aux différentes températures obtenus pour un exposant de la loi puissance unique égal à 0,241.

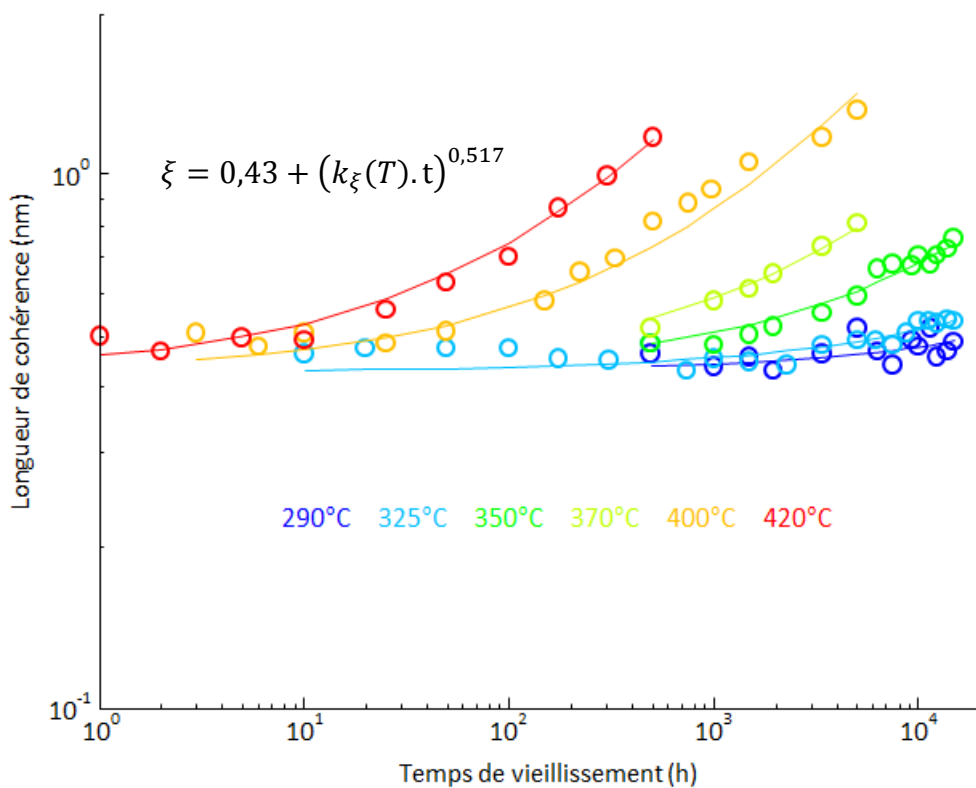


Figure VI.11: Fits des évolutions de la longueur de cohérence au cours des vieillissements aux différentes températures obtenus pour un exposant de la loi puissance unique égal à 0,517.

Le fit des valeurs obtenues pour le préfacteur aux différentes températures supérieures à 300°C par ce type de loi nous permet alors de déterminer une énergie d'activation pour les évolutions de l'amplitude et de la longueur de cohérence (Figure VI.12). Nous trouvons des énergies d'activation d'environ $108\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $253\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les augmentations de l'amplitude et de la longueur de cohérence respectivement. L'énergie d'activation de l'évolution de la longueur de cohérence peut être rapprochée de celle de la diffusion du chrome dans la ferrite estimée à $230\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par T. Heumann et H. Böhmer dans des alliages fer-chrome contenant jusqu'à 22%at de chrome (HEUMANN *et al.*, 1960) et $240\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par A.-M. Huntz et ses coauteurs dans des alliages infiniment dilués (HUNTZ *et al.*, 1967). Elle est également en accord avec les énergies d'activation déterminées lors de précédentes études concernant l'évolution de diverses grandeurs (amplitude et/ou longueur caractéristique des fluctuations, paramètre V, microdureté) caractérisant le vieillissement d'alliages à base fer-chrome (alliages modèles et ferrite d'aciers duplex) que nous avons synthétisés dans le Tableau VI.4. Le fait que nous trouvons une valeur plus faible pour l'énergie d'activation de l'évolution de l'amplitude des fluctuations peut s'expliquer par le fait que cette dernière dépend non seulement de la diffusion du chrome mais également de la force motrice de la démixtion. Or, compte tenu de la faible composition en chrome de l'alliage étudié (environ 15%at) et de la gamme de température de vieillissement explorée, dans un diagramme d'équilibre thermodynamique fer-chrome, nous nous trouvons relativement proche de la limite de la lacune de miscibilité. Ceci signifie que la force motrice de la démixtion est, dans notre cas, relativement faible.

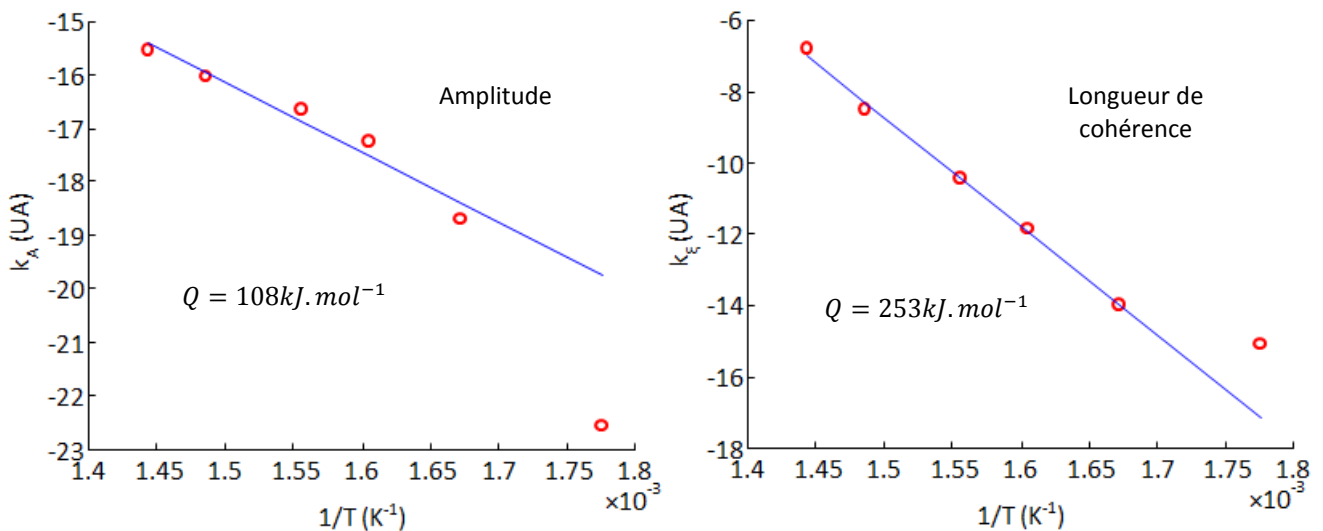


Figure VI.12: Fits de la dépendance à la température de vieillissement des préfacteurs des lois puissances décrivant les évolutions de l'amplitude (à gauche) et de la longueur de cohérence (à droite) par une loi de type Arrhenius.

Alliage(s) étudié(s)	Grandeur étudiée	Energie d'activation	Référence
Ferrite d'acier duplex	Amplitude	250kJ/mol	(BROWN <i>et al.</i> , 1991)
Fe-26%Cr-X%Ni	Dureté Vickers	225-304kJ/mol	(BROWN <i>et al.</i> , 1991)
Ferrite d'acier duplex	Amplitude	260kJ/mol	(LEAX <i>et al.</i> , 1992)
Fe-45%Cr	Longueur caractéristique	222kJ/mol	(HYDE <i>et al.</i> , 1995a)
Ferrite d'acier duplex	Longueur caractéristique	230kJ/mol	(DANOIX <i>et al.</i> , 2000)
Ferrite d'acier duplex	Paramètre V et longueur caractéristique	243kJ/mol	(PAREIGE <i>et al.</i> , 2011)

Tableau VI.4 : Energies d'activation mesurées pour l'évolution de la démixtion d'alliages à base fer-chrome lors de précédentes études.

Ces valeurs d'énergie d'activation nous permettent d'écrire pour les évolutions observées une équivalence entre le temps et la température de vieillissement. Nous pouvons ainsi calculer un temps équivalent de vieillissement à une température T_{eq} , choisie arbitrairement, par la formule :

$$t_{eqT_{eq}} = t \cdot \exp\left(-\frac{Q(T_{eq} - T)}{RT_{eq}}\right) \quad (5)$$

Avec $t_{eqT_{eq}}$ le temps équivalent à la température T_{eq} , t le temps à la température T et R la constante des gaz parfaits. Nous choisissons pour nos représentations graphiques une température équivalente de 350°C, étant donné qu'il s'agit de la température du vieillissement dont nous avons étudié la cinétique par sonde atomique tomographique. Nous obtenons ainsi les représentations en temps équivalent de l'évolution de l'amplitude et de la longueur de cohérence présentées en Figure VI.13 et Figure VI.14. Nous observons que sur ce type de représentation, en utilisant les énergies d'activation déterminées précédemment pour l'évolution de l'amplitude (Figure VI.13) et celle de la longueur de cohérence (Figure VI.14), toutes les mesures sont ramenées sur une unique courbe maîtresse que nous pouvons décrire par une unique loi de la forme donnée en (3). Pour conclure, nous pouvons écrire l'amplitude et la longueur de cohérence des fluctuations de composition engendrées par la démixtion de la matrice de la manière suivante :

$$A = A_0 + \left(k_{A0} \cdot \exp\left(-\frac{Q_A}{RT}\right) \cdot t\right)^{a_A}$$

$$\begin{cases} A_0 = 0,16 \\ k_{A0} = 2,79 \cdot 10^1 UA \\ Q_A = 108kJ \cdot mol^{-1} \\ a_A = 0,241 \end{cases} \quad (6)$$

$$\xi = \xi_0 + \left(k_{\xi 0} \cdot \exp\left(-\frac{Q_\xi}{RT}\right) \cdot t\right)^{a_\xi}$$

$$\begin{cases} \xi_0 = 0,43nm \\ k_{\xi 0} = 1,05 \cdot 10^{16} UA \\ Q_\xi = 253kJ \cdot mol^{-1} \\ a_\xi = 0,517 \end{cases} \quad (7)$$

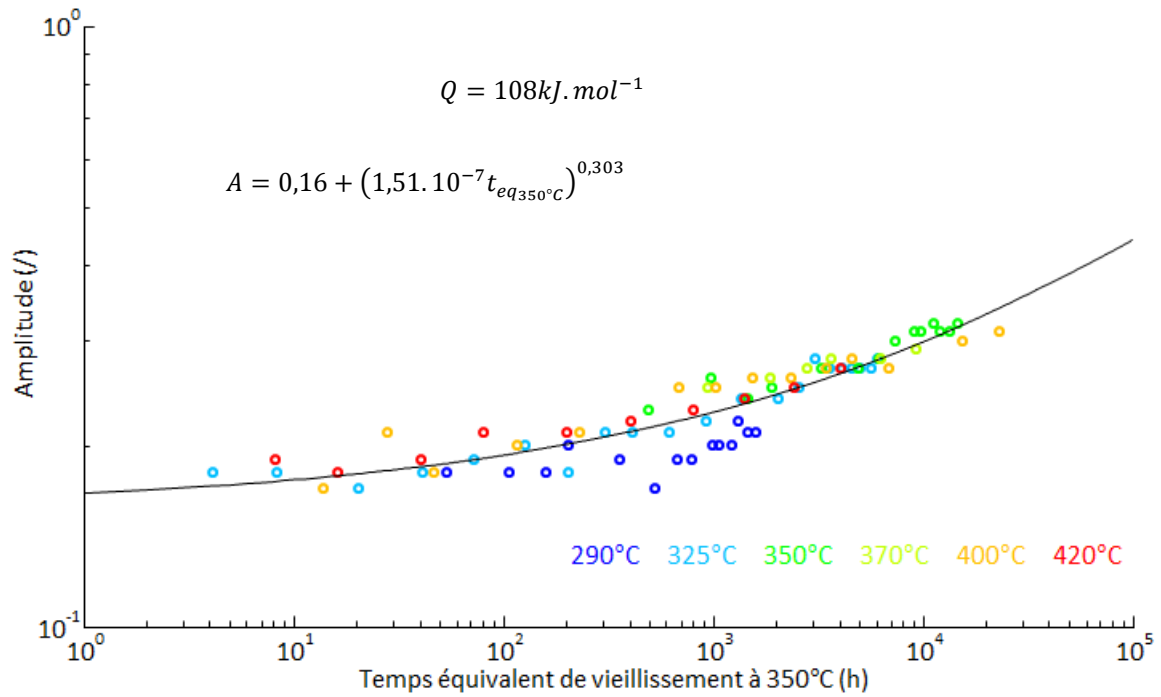


Figure VI.13: Représentation en temps équivalent à 350°C de l'évolution de l'amplitude déterminée en diffusion centrale des rayons X décrite par une unique loi du temps et de la température de vieillissement.

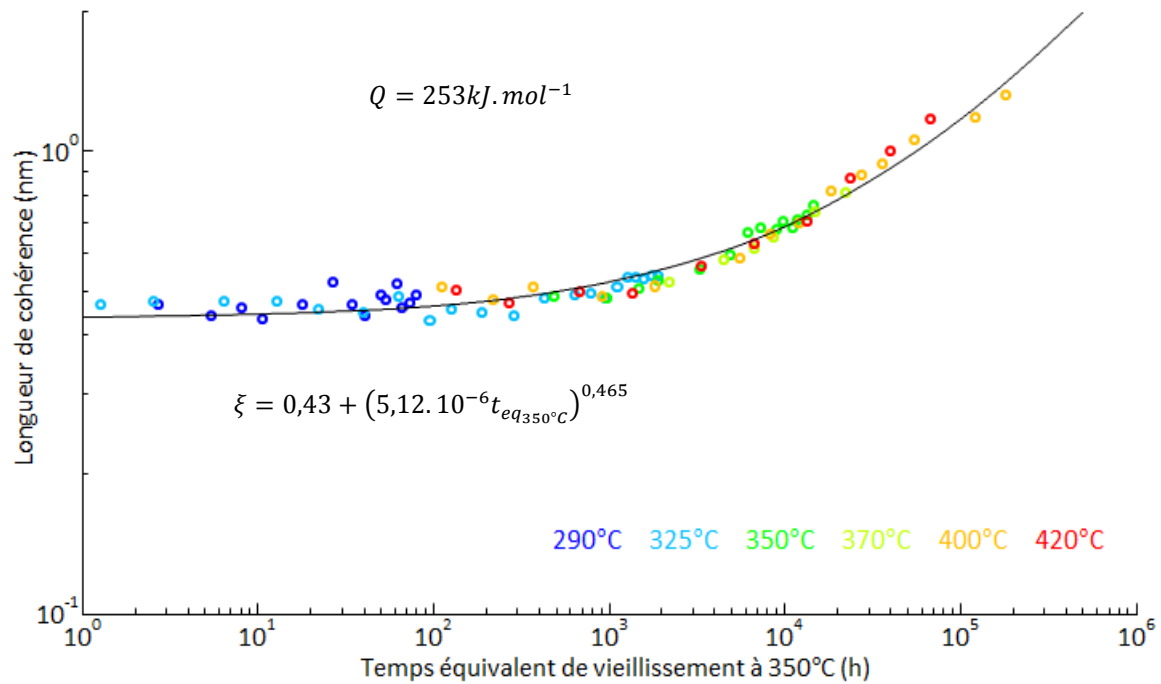


Figure VI.14: Représentation en temps équivalent à 350°C de l'évolution de la longueur de cohérence déterminée en diffusion centrale des rayons X décrite par une unique loi du temps et de la température de vieillissement.

Nous constatons que les exposants de ces deux courbes maîtresses ne sont pas égaux aux exposants moyens calculés en prenant en compte les fits réalisés sur les jeux de données obtenues pour les 5 températures de vieillissement supérieures à 300°C et

en leur affectant à tous le même poids. Cela dit, ils sont tout de même compris dans l'intervalle défini par la valeur moyenne plus ou moins une fois l'écart-type, c'est-à-dire $0,24 \pm 0,066$ et $0,52 \pm 0,093$ pour l'amplitude et la longueur de cohérence respectivement. Nous pouvons comparer l'exposant obtenu pour l'évolution de la longueur de cohérence aux valeurs trouvées dans la littérature (Tableau I.2) de l'exposant de la loi puissance régissant l'évolution de la longueur caractéristique des fluctuations de composition. Nous remarquons alors que la valeur que nous avons déterminée ici est significativement plus importante que toutes celles trouvées dans les différentes études répertoriées. Cette différence vient certainement du fait que nous ne considérons pas seulement une loi puissance pour décrire l'évolution de la longueur de cohérence mais que nous y ajoutons une constante. L'ajout de cette constante fait en outre disparaître l'apparente variation de l'exposant avec le temps de vieillissement amenant à la considération d'un exposant effectif évoqué au chapitre I.

1.4. Comparaison des amplitudes déterminées en sonde atomique et diffusion centrale

Puisque nous avons réussi à déterminer l'évolution de l'amplitude des fluctuations de composition à 350°C jusqu'à des durées de vieillissement de 15000h par les deux techniques que sont la sonde atomique tomographique et la diffusion centrale des rayons X, il semble naturel de confronter les résultats obtenus. Nous avons représenté en Figure VI.15 à gauche la relation existant entre ces deux séries de résultats en reportant sur l'axe des abscisses les amplitudes issues des RDFs et sur l'axe des ordonnées celles issues du fit de l'intensité diffusée aux petits angles (chapitre IV). L'observation de cette représentation graphique nous apprend qu'il y a bien une relation linéaire entre les deux jeux de valeurs. L'amplitude mesurée en diffusion des rayons X aux petits angles est donc bien équivalente à l'amplitude mesurée en sonde atomique tomographique moyennant l'ajout d'une constante qui est égale à l'amplitude mesurée en diffusion centrale dans l'état de référence (non vieilli). Afin de mieux illustrer cette relation, nous avons tracé en Figure VI.15 à droite l'amplitude mesurée en diffusion aux petits angles à laquelle nous avons soustrait cette constante en fonction de l'amplitude mesurée en sonde atomique tomographique. Les points ainsi obtenus peuvent être comparés à la première bissectrice, également tracée sur cette figure. Nous pouvons tirer de cette comparaison une conclusion portant sur la nature des fluctuations de composition responsables de l'amplitude mesurée en diffusion aux petits angles dans l'état non vieilli. Il semble que le signal alors mesuré ne soit pas dû à des fluctuations de composition dans la matrice qui auraient été mesurées également en sonde atomique tomographique. Il peut donc soit résulter de la ségrégation du chrome sur les dislocations, soit être dû à un manque de précision du fit pour les faibles amplitudes de fluctuation (masquage par le signal des précipités de cuivre ou d'une autre contribution non prise en compte). Nous avons donc un bon accord entre les mesures quantitatives de l'amplitude des fluctuations obtenues en diffusion centrale et en sonde atomique, qui sont calculées de manière totalement indépendante.

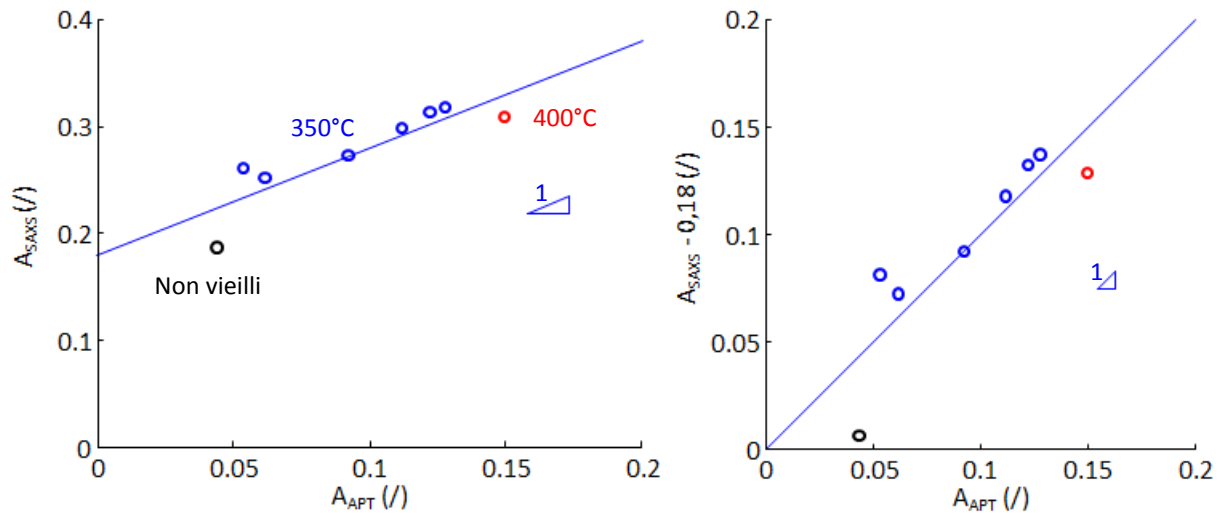


Figure VI.15: Corrélation entre les valeurs d'amplitude des fluctuations de composition mesurées par sonde atomique tomographique (A_{APT}) et par diffusion des rayons X aux petits angles (A_{SAXS}).

2. Influence d'une contrainte au cours du vieillissement

L'influence de l'application d'une contrainte, inférieure à la limite d'élasticité du matériau et constante au cours du vieillissement, a été étudiée par des mesures de diffusion centrale des rayons X sur des éprouvettes vieilles à 290°C, 350°C et 370°C pendant 1000h et 5000h sous traction (vieillissements réalisés par J. Hugues au CIRIMAT, Toulouse).

2.1. Vieillissements sous contrainte : éprouvettes de traction uniaxiale à changements de section

Les échantillons qui ont été mesurés en diffusion aux petits angles sont des éprouvettes de traction dont le fût est composé de segments de sections différentes (Figure II.7 et Figure VI.16). Ces segments permettent que, pour une même force appliquée, le matériau soit soumis à différents niveaux de contrainte. Les différentes conditions (temps, température et contrainte) de vieillissement des échantillons mesurés sont regroupées dans le Tableau VI.5. Nous avons effectué une mesure de l'intensité SAXS dans chaque segment des fûts de traction afin de caractériser les états vieillis sous les différentes contraintes appliquées et également dans chaque talon d'éprouvette afin de caractériser le matériau vieilli sans application de contrainte dans les mêmes conditions de temps et température (Figure VI.16). Chaque point a été mesuré à six énergies différentes légèrement inférieures au seuil d'absorption K du chrome (Figure VI.17) afin de faire varier le contraste des inhomogénéités de répartition du chrome avec la matrice (voir le chapitre II).

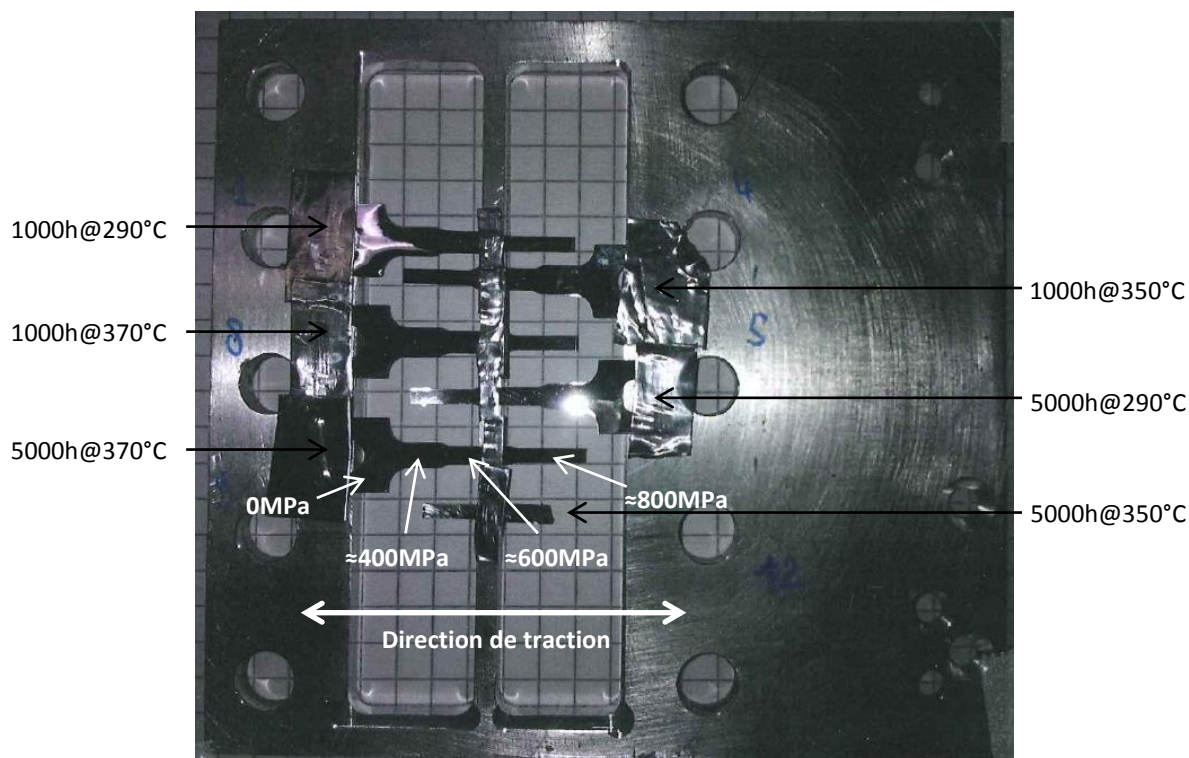


Figure VI.16: Image des éprouvettes de traction uniaxiale à changements de section vieilles à trois températures pendant 1000h et 5000h.

Temps et température	1000h @290°C	1000h @350°C	1000h @370°C	5000h @290°C	5000h @350°C	5000h @370°C
Contrainte (MPa)	800	800	800	768	785	802
	510	512	540	604	621	628
	396	395	417	433	-	455

Tableau VI.5: Les différents états vieillis sous contrainte mesurés en diffusion centrale des rayons X.

2.2. Isotropie de la démixtion

Une récente étude de F. Danoix et ses coauteurs rapporte l'observation en sonde atomique tomographique d'une anisotropie de la démixtion dans certains échantillons d'un alliage modèle proche du 15-5PH vieilli 1000h et 5000h à 425°C sous une contrainte valant 80% de sa limite d'élasticité (DANOIX *et al.*, 2013). Nous avons donc tout d'abord cherché à savoir si une telle anisotropie pouvait être mesurée en moyenne sur un plus grand volume de matière. Pour cela, nous avons comparé les intensités diffusées aux petits angles par l'échantillon vieilli sous contrainte pour lequel la démixtion est la plus avancée, c'est-à-dire celui vieilli 5000h à 370°C sous environ 800MPa, et par l'échantillon vieilli dans les mêmes conditions de durée et de température sans contrainte appliquée. Pour chacun de ces échantillons nous avons sommé l'intensité diffusée dans la gamme de q correspondant aux fluctuations de composition en chrome et fer ($q \in [0,1 \text{ } 0,6]$) et nous avons tracé le rapport de ces deux sommes, ΣI_{800MPa} et ΣI_{0MPa} , en fonction de l'angle φ sur le détecteur 2D en Figure VI.17. Nous n'observons pas de variation significative de ce rapport d'intensité en fonction de l'angle sur le détecteur. Cela signifie que les fluctuations de composition mesurées sont en moyenne isotropes dans le matériau. Cette observation n'est pas nécessairement en contradiction avec les observations de F. Danoix et ses coauteurs, qui du fait du caractère non systématique de l'observation de fluctuations de composition anisotropes, ont conclu que cette

anisotropie ne se développe que dans les grains dont l'orientation cristallographique possède une relation particulière avec la direction de traction (DANOIX *et al.*, 2013). Nous pouvons donc conclure de nos observations qu'en moyenne la décomposition spinodale se développe de manière isotrope dans le matériau vieilli sous contrainte.

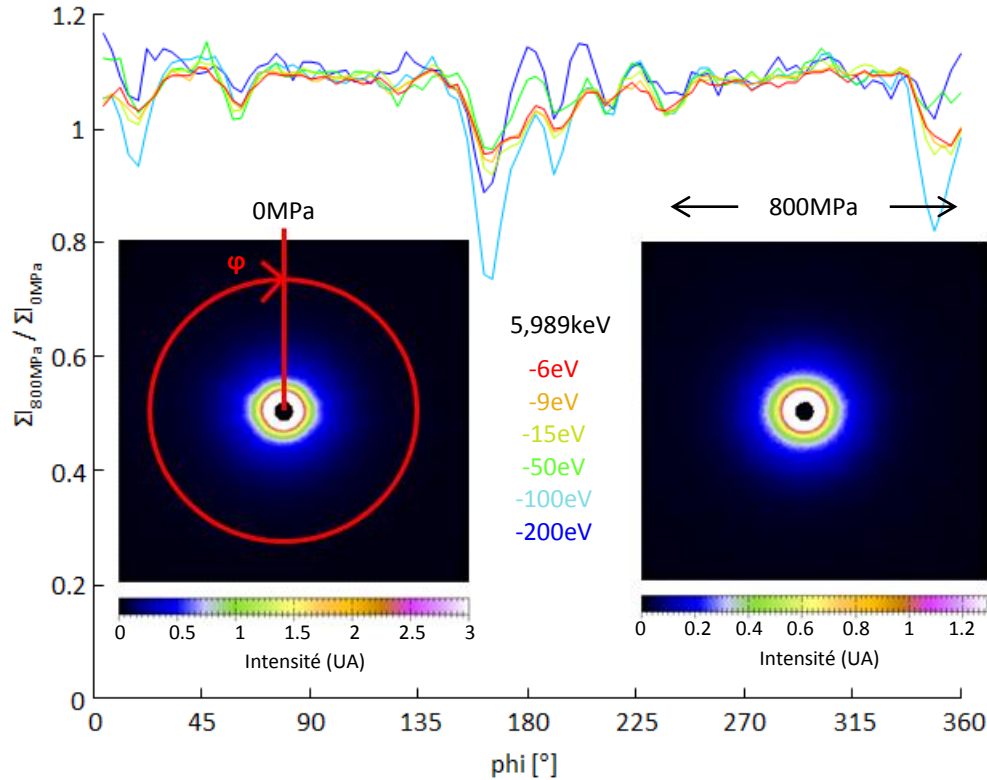


Figure VI.17: Tracé de l'intensité diffusée aux petits angles par un échantillon vieilli sous 800MPa pendant 5000h à 370°C normalisée par celle d'un échantillon vieilli pendant la même durée à la même température sans contrainte appliquée en fonction de l'angle sur le détecteur 2D.

2.3. Influence sur l'amplitude

Les amplitudes des fluctuations de composition sont extraites par fit de l'intensité diffusée de la même manière que pour les échantillons vieillis sans contrainte appliquée (paragraphe 1.2). Les résultats obtenus sont présentés en Figure VI.18. Nous observons sur cette figure qu'il n'y a pas d'effet mesurable de l'application d'une contrainte pendant le vieillissement sur l'amplitude des fluctuations, certainement à cause de la trop grande dispersion des mesures d'amplitude par rapport à l'importance de cet effet à des températures si basses (maximum 370°C) et pour des temps si courts (maximum 5000h). Selon de précédentes études par sonde atomique tomographique, l'augmentation de l'amplitude des fluctuations est accélérée par l'application d'une contrainte au cours du vieillissement (HERNY, 2006), (ZHOU *et al.*, 2012), (DANOIX *et al.*, 2013). L'étude de E. HERNY compare des vieillissements sans contrainte appliquée et sous une contrainte égale à 80% de la limite d'élasticité d'un alliage 15-5PH traité au niveau 1070MPa (traitement thermique de précipitation à 550°C) à une température de 400°C. Celle de F. DANOIX et ses coauteurs compare également des vieillissements sans contrainte appliquée et sous une contrainte égale à 80% de la limite d'élasticité d'un alliage modèle proche de la composition du 15-5PH à une température de 425°C.

L'étude de J. Zhou et ses coauteurs porte, quant à elle, sur des vieillissements sans contrainte appliquée et sous des contraintes d'environ 75% et 95% de la limite d'élasticité de quatre nuances d'aciers duplex, dont la teneur en chrome de la phase ferritique est comprise entre 22%at et 27%at, à une température de 325°C. Les études de E. Hery et F. Danoix et ses coauteurs rapportent toutes deux une évolution plus importante au cours du vieillissement sous contrainte du paramètre V qui, nous l'avons vu au paragraphe 1.1.3, est corrélé à l'amplitude des fluctuations de composition en chrome. L'étude de J. Zhou rapporte, quant à elle, une augmentation significativement plus rapide sous contrainte élevée, pour les deux nuances les plus riches en chrome, de la valeur des RDFs chrome-chrome à distance nulle, dont nous avons donné la relation à l'amplitude des fluctuations au chapitre IV. Nous pouvons donc conclure de ces études que l'application d'une contrainte accélère l'augmentation de l'amplitude des fluctuations pour des contraintes élevées mais que cet effet n'est pas décelable avec les moyens mis en œuvre ici pour des états faiblement décomposés.

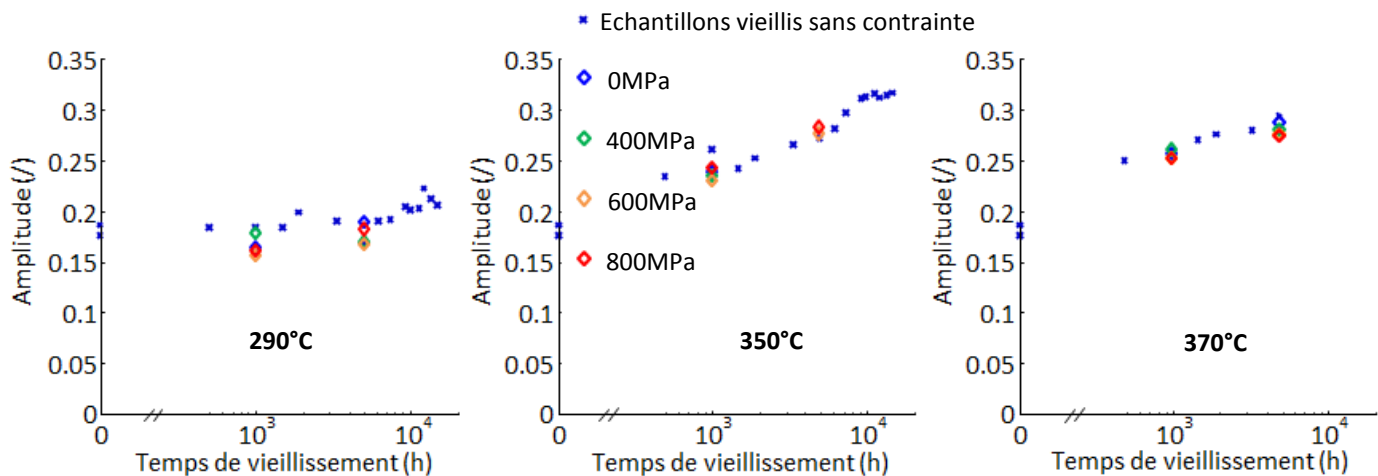


Figure VI.18: Amplitude des fluctuations de composition dans les échantillons vieillis sous contrainte resitués par rapport à l'évolution de l'amplitude mesurée dans les échantillons vieillis sans contrainte.

2.4. Influence sur l'étendue spatiale

Les longueurs de cohérence, elles aussi extraites par fit de l'intensité diffusée, que nous avons mesurées pour les différents états vieillis sous contrainte sont représentées en Figure VI.19 avec les évolutions déterminées sur les échantillons vieillis sans contrainte appliquée. Pour les états faiblement décomposés, nous ne pouvons à nouveau pas observer d'effet de la contrainte appliquée, mais pour les échantillons vieillis à 370°C, nous observons que la longueur caractéristique des fluctuations augmente avec la contrainte appliquée, ce qui est cohérent avec une accélération de la diffusion due à l'application d'une contrainte.

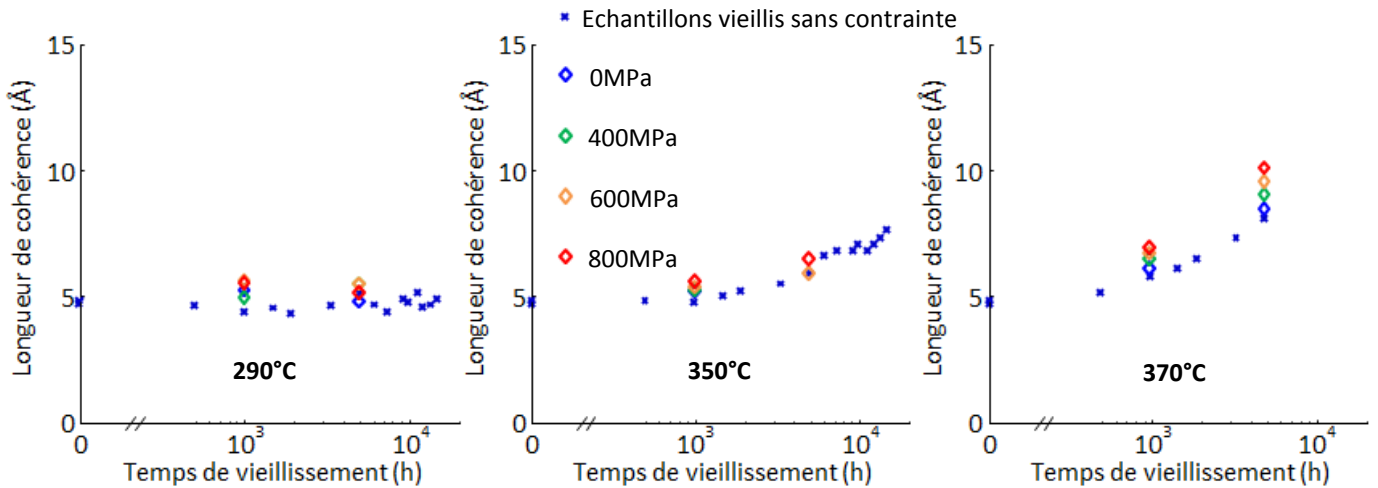


Figure VI.19: Longueur de cohérence des fluctuations de composition dans les échantillons vieillissant sous contrainte resitués par rapport à l'évolution de la longueur de cohérence mesurée dans les échantillons vieillissant sans contrainte.

Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre que les amplitudes des fluctuations de composition engendrées par la démixtion de la matrice mesurées par sonde atomique tomographique et celles mesurées par diffusion centrale des rayons X sont égales à un offset près qui correspond à la valeur mesurée par cette technique dans l'état non vieilli.

Nous avons également vu que les évolutions de l'amplitude et de la longueur caractéristique des fluctuations peuvent être décrites par la somme d'une constante et d'une loi puissance du temps de vieillissement avec des constantes environ égales à 0,16 et 0,43 respectivement et des exposants environ égaux à 0,241 et 0,517 respectivement. Le préfacteur du terme en loi puissance est une fonction de type Arrhenius de la température de vieillissement conduisant à la détermination, pour les évolutions de l'amplitude et de la longueur caractéristique, d'énergies d'activation d'environ $108\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $253\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement.

Enfin, nous avons vu que pour des états vieillissant jusqu'à 5000h à 370°C, l'application d'une contrainte au cours du vieillissement ne fait pas apparaître d'anisotropie moyenne de la démixtion. Nous avons également constaté qu'elle accélère l'augmentation de la longueur caractéristique des fluctuations avec le temps de vieillissement mais il nous faudrait faire des mesures sur des états plus décomposés pour quantifier cet effet et confirmer qu'elle a le même effet sur l'évolution de l'amplitude qui a été observée lors d'études antérieures par sonde atomique tomographique.

- BLAVETTE D., GRANCHER G. & BOSTEL A., 1988, Statistical Analysis of Atom-Probe Data (I) : Derivation of some Fine-Scale Features from Frequency Distributions for Finely Dispersed Systems, *J. Phys. Colloq.*, vol. 49, issue C6, pages 433-438.
- BROWN J. E. & SMITH G. D. W., 1991, Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single- and dual-phase Fe-Cr-Ni alloys, *Surf. Sci.*, vol. 246, issue 1-3, pages 285-291.
- CAHN J. W., 1965, Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems, *J. Chem. Phys.*, vol. 42, issue 1, pages 93-99.
- DANOIX F. & AUGER P., 2000, Atom Probe Studies of the Fe-Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review, *Mater. Charact.*, vol. 44, issue 1-2, pages 177-201.
- DANOIX F., LACAZE J., GIBERT A., MANGELINCK D., HOUMMADA K. & ANDRIEU E., 2013, Effect of external stress on the Fe-Cr phase separation in 15-5 PH and Fe-15Cr-5Ni alloys, *Ultramicroscopy*, vol. 132, pages 193-198.
- HERNY E., 2006, *Caractérisation mécanique et étude des mécanismes de vieillissement thermique et thermomécanique de l'acier inoxydable martensitique 15-5 PH, soudé par faisceau d'électrons*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse
- HEUMANN T. & BÖHMER H., 1960, Ermittlung von Diffusionskoeffizienten in Eisen-Chrom-Legierungen, *Arch. Für Eisenhüttenwes.*, vol. 12, pages 749-754.
- HUNTZ A.-M., AUCOUTURIER M. & LACOMBE P., 1967, Mesure des coefficients de diffusion en volume et intergranulaire du chrome radioactif dans le fer alpha, *Comptes Rendus Académie Sci.*, vol. 265, pages 554-557.
- HYDE J. M., MILLER M. K., CEREZO A. & SMITH G. D. W., 1995a, A study of the effect of ageing temperature on phase separation in Fe-45%Cr alloys, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 87-88, pages 311-317.
- HYDE J. M., MILLER M. K., HETHERINGTON M. G., CEREZO A., SMITH G. D. W. & ELLIOTT C. M., 1995b, Spinodal decomposition in Fe-Cr alloys: Experimental study at the atomic level and comparison with computer models—II. Development of domain size and composition amplitude, *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, issue 9, pages 3403-3413.
- LASALLE J. C. & SCHWARTZ L. H., 1986, Further studies of spinodal decomposition in Fe-Cr, *Acta Metall.*, vol. 34, issue 6, pages 989-1000.
- LEAX T. R., BRENNER S. S. & SPITZNAGEL J. A., 1992, Atom probe examination of thermally aged CF8M cast stainless steel, *Metall. Trans. A*, vol. 23, issue 10, pages 2725-2736.

- MATEO A., LLANES L., ANGLADA M., REDJAIMIA A. & METAUER G., 1997, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *J. Mater. Sci.*, vol. 32, issue 17, pages 4533-4540.
- PAREIGE C., NOVY S., SAILLET S. & PAREIGE P., 2011, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years), *J. Nucl. Mater.*, vol. 411, issue 1–3, pages 90-96.
- SEARS V. F., 1984, Thermal-neutron scattering lengths and cross sections for condensed-matter research, Editions Chalk River Nuclear Laboratories, Chalk River, Ontario.
- ZHOU J., ODQVIST J., THUVANDER M., HERTZMAN S. & HEDSTRÖM P., 2012, Concurrent phase separation and clustering in the ferrite phase during low temperature stress aging of duplex stainless steel weldments, *Acta Mater.*, vol. 60, issue 16, pages 5818-5827.

Chapitre VII : Outils de caractérisation du vieillissement et de prévision du comportement mécanique

Le premier objectif de notre étude est de caractériser et de comprendre les évolutions de la microstructure lors du vieillissement thermique et thermomécanique de l'acier 15-5PH. La suite naturelle de ces travaux, d'un point de vue plus proche de l'application, est de mettre au point une méthode robuste et la plus simple possible permettant la caractérisation de l'avancement du vieillissement en utilisation des pièces en 15-5PH. Par ailleurs, du point de vue de l'application, il est nécessaire de traduire l'avancement du vieillissement microstructural par l'évolution des propriétés mécaniques de l'alliage.

Nous montrerons dans une première partie qu'il est possible de mesurer l'avancement de la démixtion de manière indirecte en utilisant la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui est une technique répandue et d'utilisation relativement simple, au contraire des techniques plus complexes fournissant une caractérisation "directe" de la microstructure employées jusqu'à présent.

Nous montrerons également, dans une deuxième partie, que les grandeurs mesurées par l'intermédiaire de cette technique peuvent être simplement liées aux paramètres physiques caractérisant les fluctuations de composition dues à la démixtion de la matrice décrits au chapitre précédent, validant ainsi l'utilisation de la DSC comme outil de caractérisation de l'avancement du vieillissement.

Le thème central du projet PREVISIA est l'étude de la modification des propriétés mécaniques du 15-5PH au cours du vieillissement lors de son utilisation. Nous montrerons donc, dans une troisième partie, les évolutions de microdureté Vickers lors des traitements thermiques de vieillissement. Nous établirons ensuite le lien entre les évolutions des grandeurs caractérisant la démixtion de la matrice, mesurées par différentes techniques, et l'incrément de microdureté du matériau. Nous présenterons pour conclure un modèle phénoménologique simple permettant de prévoir la microdureté du matériau en fonction de la température et de la durée de vieillissement sur une gamme relativement large de ces deux paramètres.

1. Un outil fournissant une mesure indirecte de l'avancement de la démixtion : la DSC

Nous montrons dans cette partie que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) constitue une méthode simple et robuste de mesure de l'avancement de la réaction de démixtion de la solution solide de fer et de chrome constituant la matrice du 15-5PH. La mesure ainsi obtenue quantifie de manière indirecte le "vieillessement de la microstructure" ; le lien avec les caractéristiques des fluctuations de composition en chrome et fer présentes dans la matrice sera fait dans la partie suivante.

1.1. Mesure de la démixtion fer-chrome par DSC

1.1.1. Enthalpie et température caractéristique de la transformation

La méthode que nous proposons fournit une mesure indirecte de l'avancement de la démixtion de la matrice du 15-5PH. En effet, le principe est de mesurer ce qu'il se passe dans le matériau vieilli lorsque l'on "efface" les fluctuations de composition dues à la démixtion par l'application d'un traitement thermique à une température ramenant l'alliage en dehors de la lacune de miscibilité. De tels traitements thermiques, qualifiés de traitement de régénération, ont été étudiés par E. HERNY et ses coauteurs (HERNY, 2006), (HERNY *et al.*, 2011). Au cours d'une rampe de montée en température, dont la température cible est supérieure au solvus de la lacune de miscibilité, les atomes de chrome et de fer sont redissous pour reformer une matrice homogène. La mesure du flux de chaleur pendant cette montée en température nous fournit des informations sur l'état de départ du matériau et donc sur les fluctuations de composition présentes dans cet état. Nous avons choisi 550°C comme température de fin de rampe, ainsi la redissolution des atomes de fer et chrome est la seule transformation de phase ayant lieu au cours de l'expérience, donnant lieu à l'apparition d'un unique pic endothermique sur le tracé du flux de chaleur en fonction de la température. En effet, selon H.M. Chung, la phase G est stable thermiquement jusqu'à des températures voisines de 620°C (CHUNG, 1992). De plus, E. HERNY a prouvé par une étude en microscopie électronique en transmission que ni les précipités de cuivre, ni l'austénite de réversion présents dans un échantillon de 15-5PH traité au niveau 1070MPa puis vieilli 5000h à 350°C ne sont affectés par un traitement thermique de 20 minutes à 550°C (HERNY, 2006).

La DSC nous permet de déterminer deux caractéristiques des transformations de phase se déroulant pendant les expériences : l'enthalpie et la température du maximum de transformation, que nous nommerons simplement par la suite température caractéristique. L'enthalpie d'une transformation est l'intégrale du pic de flux de chaleur associé à cette réaction (aire hachurée en Figure VII.1) ; elle est une caractéristique thermodynamique de la transformation et, dans notre cas, nous renseigne donc sur la "stabilité" des fluctuations de composition. Elle est donc plutôt à rapprocher de leur amplitude. La température caractéristique est l'abscisse du sommet du pic de flux de chaleur associé à la transformation (Figure VII.1) ; elle nous renseigne sur la cinétique de la transformation et est donc, quant à elle, plutôt à rapprocher de la longueur caractéristique des fluctuations correspondant à la distance caractéristique de diffusion nécessaire à la remise en solution des atomes.

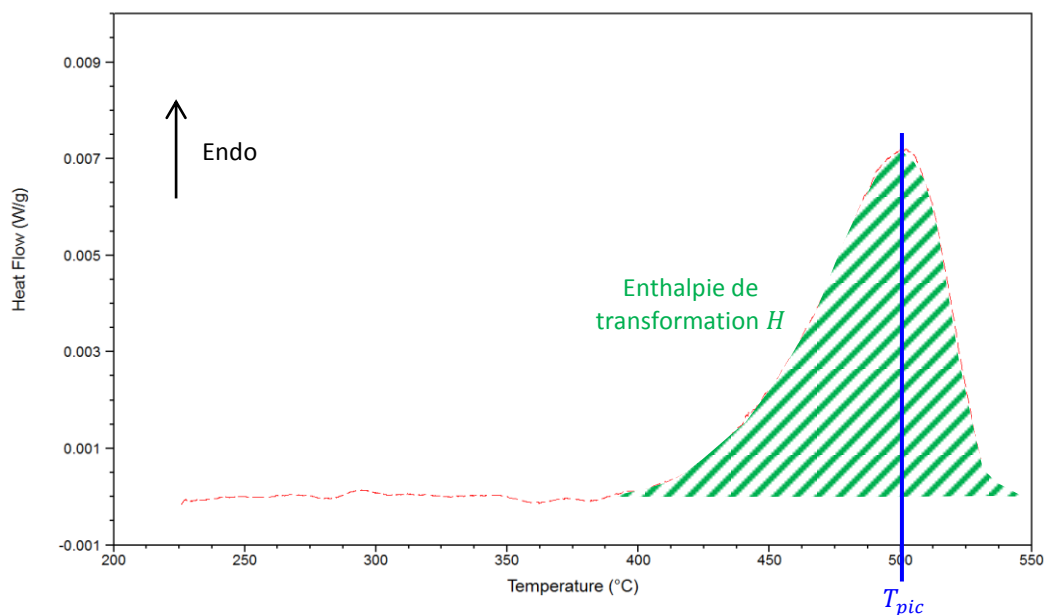


Figure VII.1: Enthalpie et température caractéristique (T_{pic}) correspondant au pic de flux de chaleur associé à la redissolution des atomes de chrome et fer dans un échantillon vieilli 100h à 400°C.

1.1.2. Protocole expérimental et détails expérimentaux

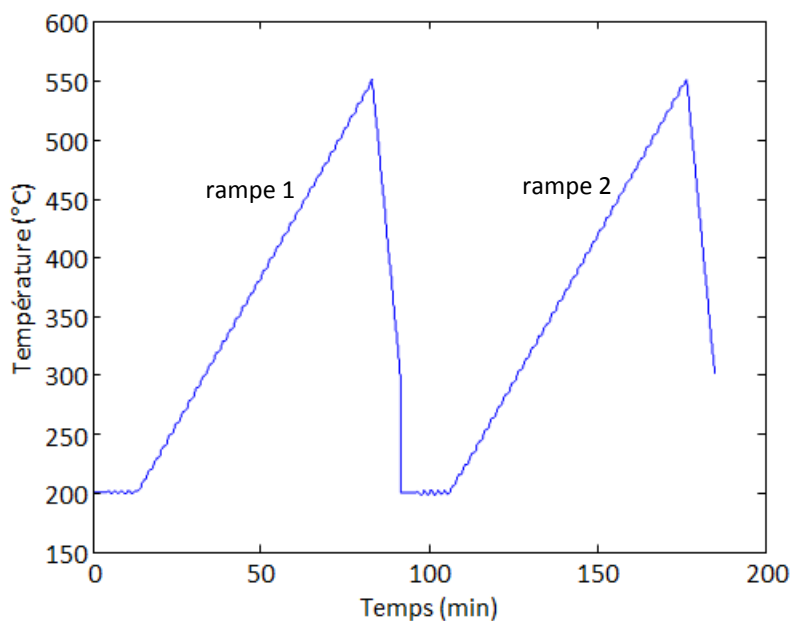


Figure VII.2: Evolution de la température au cours d'une analyse DSC avec modulation de la température.

Nous faisons subir à nos échantillons analysés par DSC deux cycles successifs composés d'un maintien de 10 minutes à 200°C, d'une rampe à 5°C/minute jusqu'à 550°C accompagnée d'une modulation de la température d'une amplitude de 2°C et d'une période de 2 minutes suivie d'une rampe de descente en température rapide à 30°C/minute jusqu'à 200°C (Figure VII.2). La comparaison du flux de chaleur mesuré lors de la montée en température du deuxième cycle appliqué à un échantillon vieilli à celui mesuré lors du premier cycle appliqué à un échantillon non vieilli nous apprend qu'ils sont quasi-identiques. Nous pouvons ainsi faire les hypothèses suivantes :

- la seule transformation de phase survenant lors d'une montée en température de 200°C à 550°C est la redissolution des atomes de chrome et fer ; hypothèse justifiée également par les études de H.M. Chung et E. Hery précédemment citées
- la redissolution mesurée lors de la première montée en température est totale.

Comme expliqué au chapitre II, l'utilisation d'une rampe modulée présente l'avantage de permettre de séparer les contributions au flux de chaleur de la capacité calorifique de l'échantillon et des phénomènes dépendants du temps tels que les transformations de phase.

Dans le cas des échantillons présentant l'état de de vieillissement le plus avancé, la température maximale d'utilisation de l'appareil que nous avons utilisé, qui est de 550°C, nous empêche d'observer le pic dans son intégralité. Dans ce cas, la fin du pic est alors extrapolée par le fit des données par une fonction de type pseudo-Voigt.

1.1.3. Traitement des données

Nous appliquons une double correction du flux de chaleur mesuré. Nous soustrayons d'abord au flux de chaleur enregistré lors de la première montée en température celui enregistré lors de la seconde montée en température, ainsi nous nous affranchissons de tous les effets autres que la redissolution des atomes de fer et chrome (exemple en Figure VII.3). Nous redressons ensuite le flux de chaleur ainsi corrigé en soustrayant la droite moyenne fitée entre 250°C et 325°C, intervalle de température où il ne se produit aucune transformation de phase (exemple en Figure VII.4).

Le flux de chaleur corrigé ainsi obtenu est normalisé par la masse de l'échantillon analysé. Nous normalisons ensuite l'aire mesurée sous le pic par la vitesse de rampe afin d'obtenir l'enthalpie de transformation en J/g.

Comme mentionné au paragraphe précédent, dans les cas où le pic associé à la redissolution se prolonge au-delà de 550°C, la fin de ce pic est extrapolée par le fit des données sur une plage de température de 30°C à partir de la température correspondant au maximum du pic par la somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne toutes deux centrées sur cette température (exemple en Figure VII.5).

Une fois les données corrigées, nous pouvons alors observer l'évolution du tracé du flux de chaleur en fonction de la température au cours du vieillissement. Ces évolutions avec le temps de vieillissement pour les différentes températures de vieillissement étudiées sont présentées en Figure VII.6 et Figure VII.7. Nous pouvons clairement observer qu'au cours du vieillissement à la fois l'enthalpie (aire du pic) et la température caractéristique de la transformation (position du maximum du pic) augmentent.

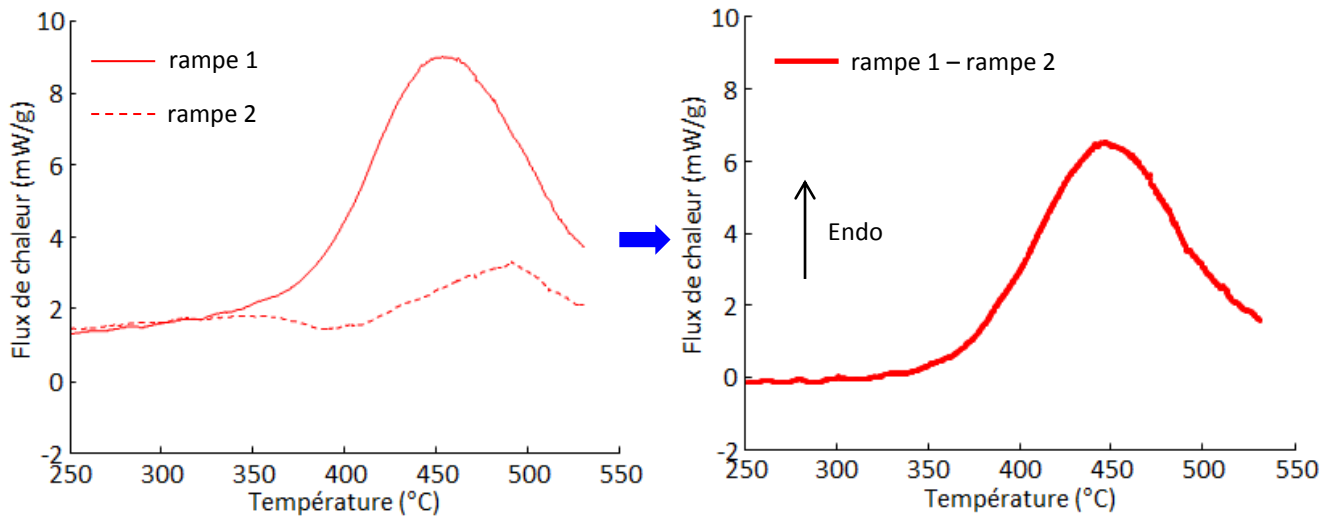


Figure VII.3: Soustraction de la seconde rampe de montée en température à la première.

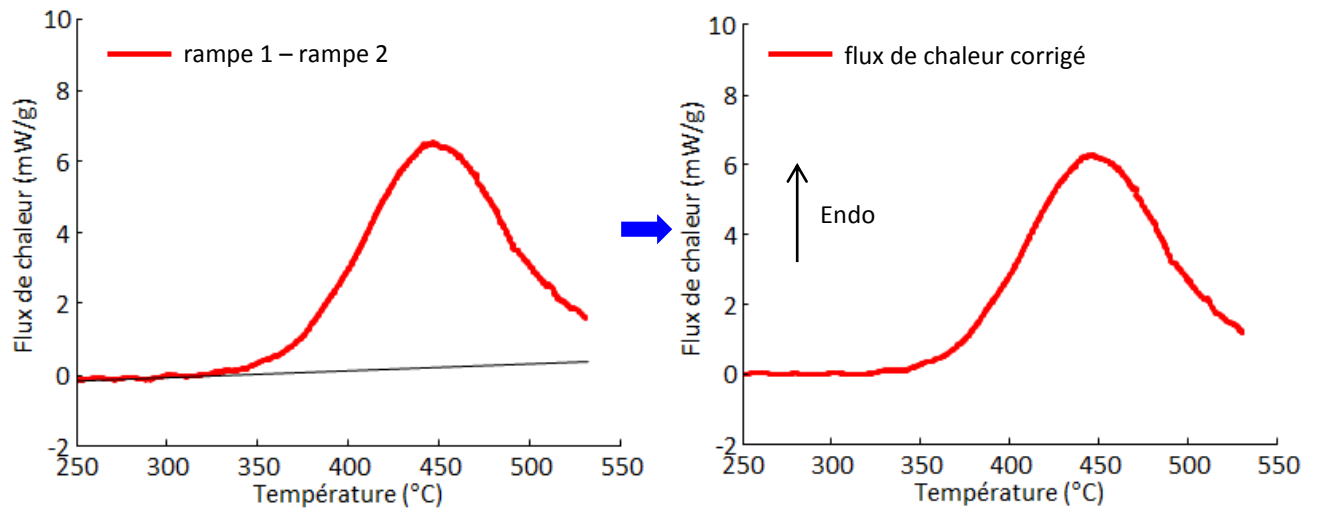


Figure VII.4: Correction de pente

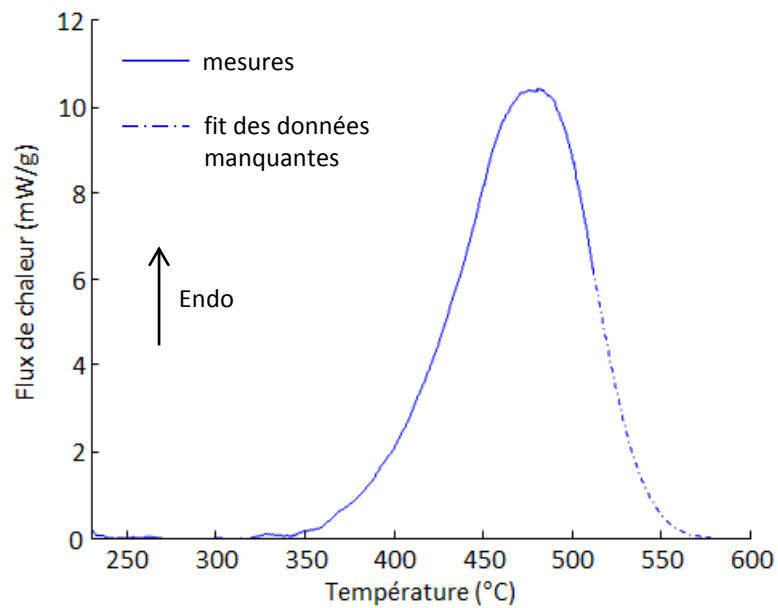


Figure VII.5: Extrapolation de la fin du pic endothermique pour un échantillon vieilli 7500h à 325°C.

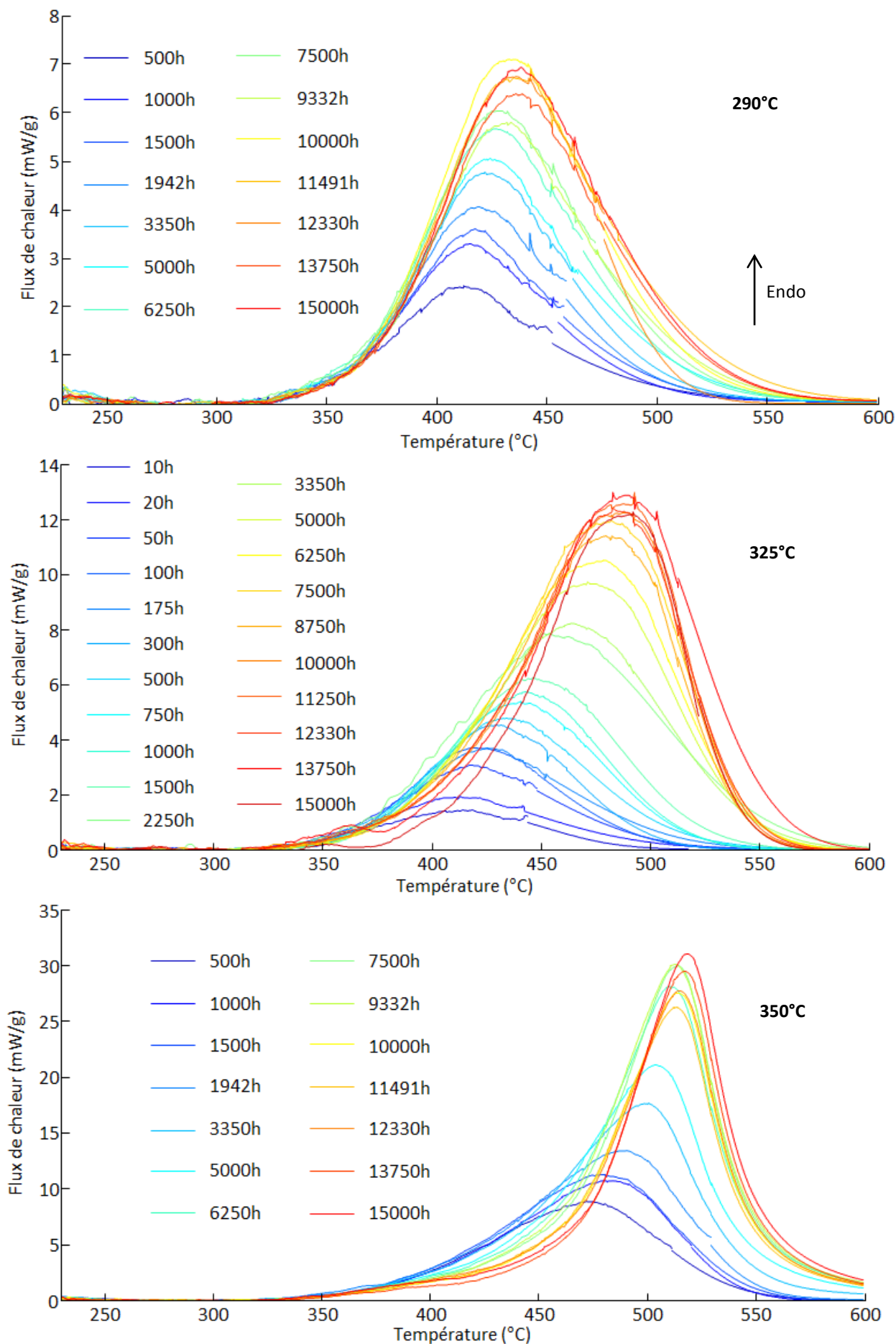


Figure VII.6: Evolutions avec le temps de vieillissement des signaux DSC corrigés avec leurs extrapolations pour les températures de vieillissement de 290°C, 325°C et 350°C.

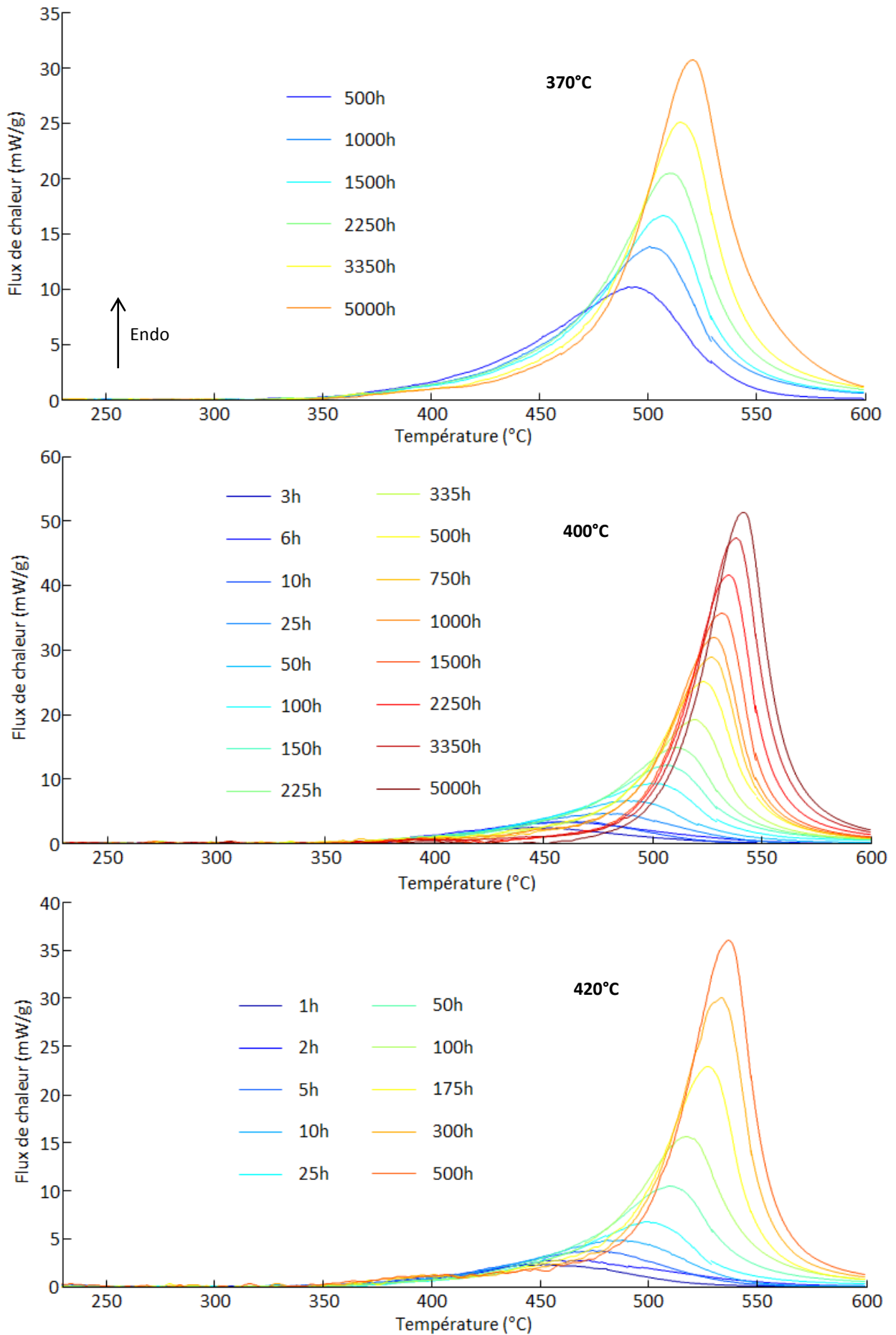


Figure VII.7: Evolutions avec le temps de vieillissement des signaux DSC corrigés avec leurs extrapolations pour les températures de vieillissement de 370°C, 400°C et 420°C.

1.1.4. Répétabilité des mesures

Afin de tester la répétabilité des mesures par DSC, nous avons choisi deux états vieillis, un état peu décomposé (100h à 325°C) et un état de décomposition nettement plus avancé (6250h à 350°C), pour lesquels nous avons répété la mesure sur 5 échantillons correspondant à chacun de ces deux états. Les écarts observés entre les différentes mesures (Figure VII.8) sont autant dus à la reproductibilité de la mesure (incertitude expérimentale) qu'aux inhomogénéités du matériau à l'échelle macroscopique. L'écart-type des 5 mesures effectuées (Tableau VII.1) nous permet d'estimer l'incertitude des valeurs données pour l'enthalpie et la température caractéristique de la remise en solution des atomes de chrome et de fer dans le cas de signaux très faibles (état vieilli 100h à 325°C) et dans le cas de signaux bien supérieurs au bruit de mesure (état vieilli 6250h à 350°C).

		Enthalpie (J/g)	Température caractéristique (°C)
100h à 325°C	Moyenne	3,76	420,22
	Ecart-type	0,42	2,82
6250h à 350°C	Moyenne	24,73	511,60
	Ecart-type	3,05	0,92

Tableau VII.1: Valeurs moyennes et écarts-types de l'enthalpie et de la température caractéristique mesurées pour les états vieillis 100h à 325°C et 6250h à 350°C.

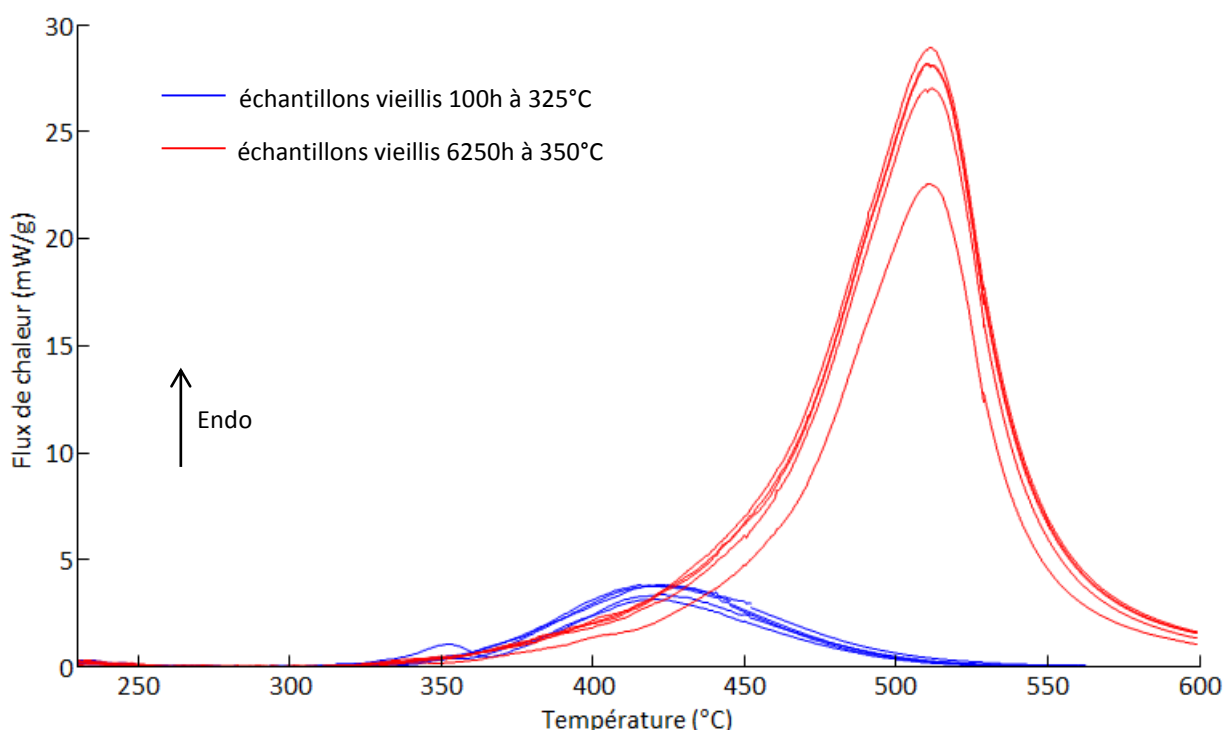


Figure VII.8: Essais de répétabilité des mesures DSC pour les états vieillis 100h à 325°C (en bleu) et 6250h à 350°C (en rouge).

1.2. Evolution de l'enthalpie de redissolution du chrome pour différentes conditions de vieillissement

Comme nous l'avons vu sur la Figure VII.6 et la Figure VII.7, l'enthalpie de transformation augmente au cours du vieillissement. Nous avons tracé en Figure VII.9 l'évolution de l'enthalpie au cours des vieillissements aux six températures que nous avons étudiées. Nous constatons sur cette représentation graphique que, de la même manière que l'amplitude des fluctuations de composition (chapitre VI), l'augmentation de l'enthalpie peut être modélisée par la somme d'une constante et d'une loi puissance (équation VI.3). Les valeurs des constantes obtenues lors de premiers fits étant plus de 10 ordres de grandeur inférieures aux valeurs mesurées pour l'enthalpie, nous considérons une constante nulle pour les fits qui suivent. Nous avons reporté les exposants obtenus par fit de l'évolution de l'enthalpie à chaque température de vieillissement dans le Tableau VII.2.

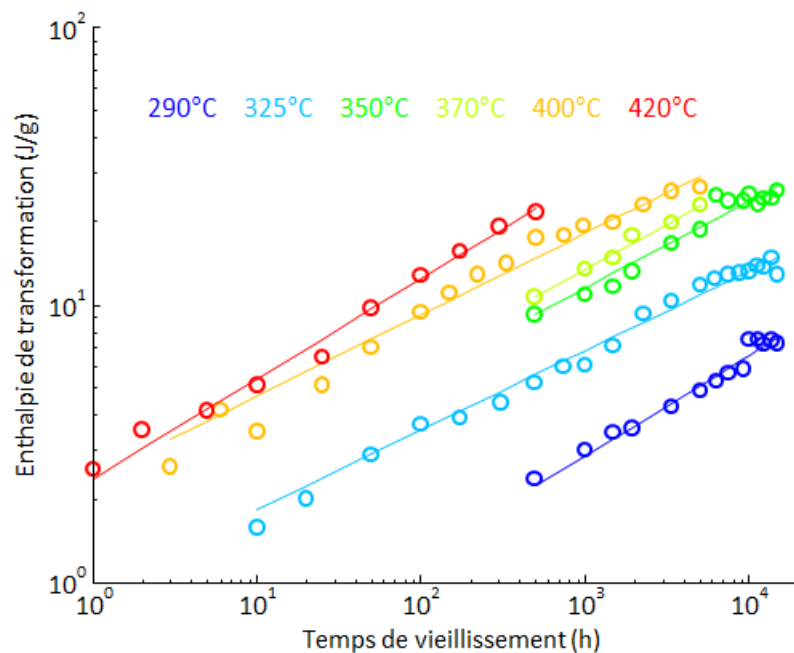


Figure VII.9: Evolution de l'enthalpie au cours des vieillissements aux différentes températures étudiées.

Température de vieillissement	290°C	325°C	350°C	370°C	400°C	420°C
Exposant	0,362	0,287	0,308	0,325	0,292	0,359

Tableau VII.2: Valeurs de l'exposant de la loi puissance utilisée pour décrire l'évolution de l'enthalpie à chacune des six températures de vieillissement étudiées.

Nous remarquons que l'exposant peut être considéré constant en fonction de la température de vieillissement, égal à $0,32 \pm 0,033$ (Figure VII.10). De plus, de la même manière que dans le cas des évolutions de l'amplitude et de la longueur de cohérence des fluctuations de composition, les préfacteurs de la loi puissance à exposant constant égal à 0,322 sont fonction de la température de vieillissement. Cette fonction est de type loi d'Arrhenius, comme le montre la Figure VII.11, et correspond à une énergie d'activation d'environ $155\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nous constatons à nouveau que la représentation en temps équivalent à 350°C de l'enthalpie des différents états vieillis étudiés ramène tous

les points sur une même courbe maîtresse qui peut être décrite par une loi puissance d'exposant 0,31 (Figure VII.12).

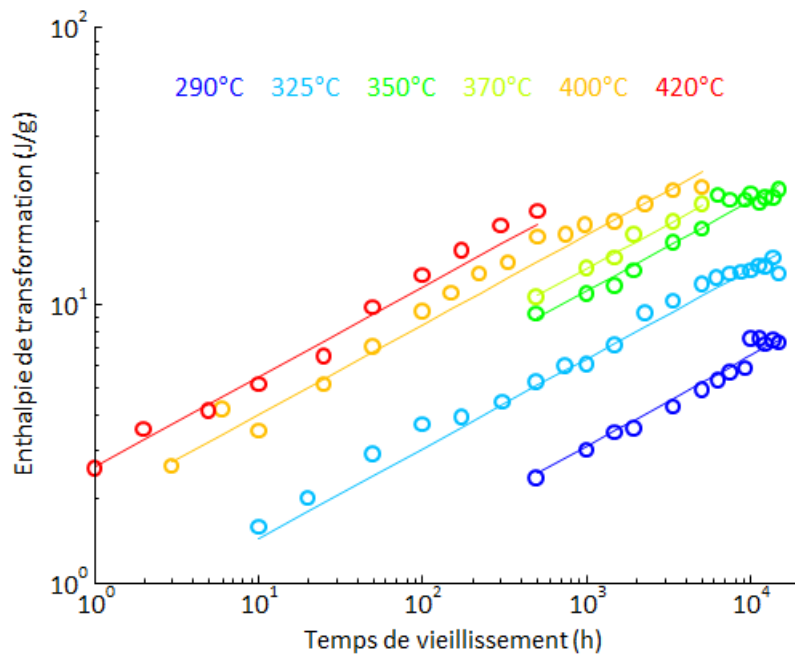


Figure VII.10: Fits de l'évolution de l'enthalpie au cours des vieillissements aux différentes températures avec une loi puissance d'exposant égal à 0,322.

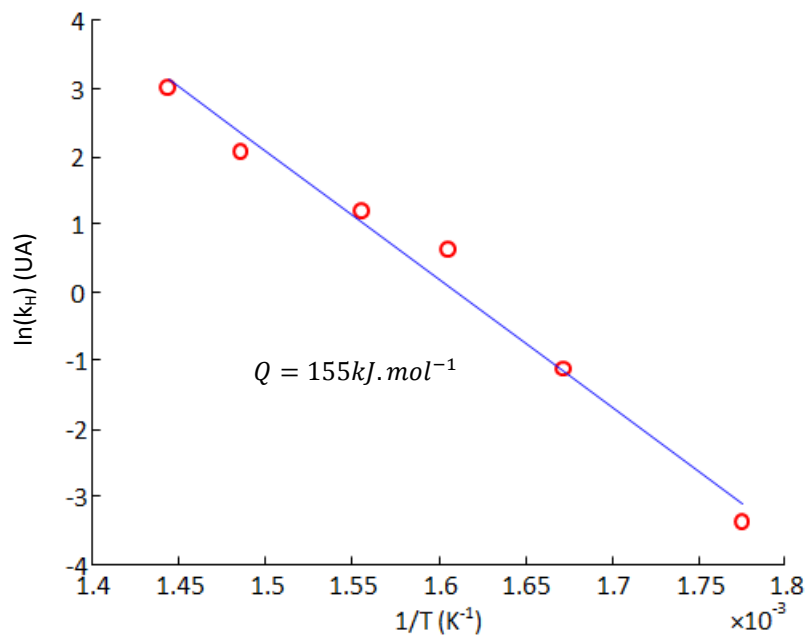


Figure VII.11: Fit de l'évolution des préfacteurs de la loi puissance en fonction de la température de vieillissement par une loi de type Arrhenius.

En suivant le formalisme introduit au chapitre VI pour la description de l'évolution des caractéristiques de la démixtion, nous pouvons écrire l'enthalpie de redissolution des fluctuations de composition en fonction de la température et de la durée en heures du vieillissement de la manière suivante :

$$H = H_0 + \left(k_{H0} \cdot \exp\left(-\frac{Q_H}{RT}\right) \cdot t \right)^{a_H} \quad (1)$$

$$\begin{cases} H_0 = 0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \\ k_{H0} = 1,13 \cdot 10^{13} \text{ UA} \\ Q_H = 155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ a_H = 0,322 \end{cases}$$

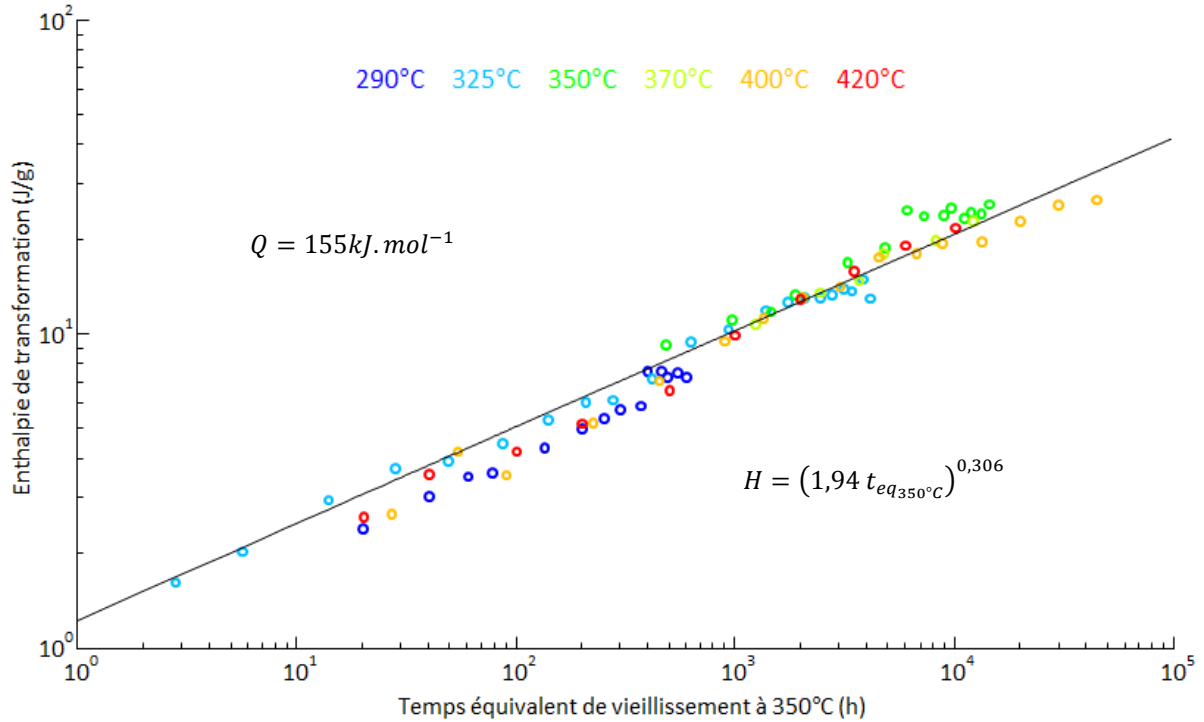


Figure VII.12: Représentation en temps équivalent à 350°C de l'évolution de l'enthalpie au cours du vieillissement.

1.3. Evolution de la température caractéristique de la redissolution pour différentes conditions de vieillissement

Les évolutions de la température caractéristique aux différentes températures de vieillissement sont représentées en Figure VII.13. Nous observons qu'elle semble tout d'abord rester constante pendant un temps d'autant plus court que la température de vieillissement est élevée, suite à quoi elle augmente selon une loi puissance du temps (portion droite en échelle log-log) et enfin elle arrive à saturation pour des valeurs voisines de 550°C. La présence de cette saturation ne permet pas d'utiliser la même forme d'évolution que nous avons utilisée pour décrire l'augmentation des autres caractéristiques des fluctuations au cours du vieillissement. Nous utilisons ici une forme adaptée de l'équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov :

$$T_{pic} = T_{pic_0} + \Delta T_{pic} \left(1 - \exp\left(-\left(k_{T_{pic}}(T) \cdot t\right)^{a_{T_{pic}}}\right) \right) \quad (2)$$

où T_{pic} est la température caractéristique mesurée, T_{pic_0} est la valeur initiale de cette température, ΔT_{pic} est la différence entre cette dernière et la température atteinte à saturation et $k_{T_{pic}}(T)$ et $a_{T_{pic}}$ sont respectivement le préfacteur, fonction de la

température de vieillissement, et l'exposant d'une loi puissance du temps de vieillissement. Les valeurs de T_{pic_0} et ΔT_{pic} sont estimées égales à 663K et 151K respectivement. Les fits obtenus en fixant ces deux constantes sont représentés sur la Figure VII.13. Les exposants α ainsi obtenus pour chaque température de vieillissement sont regroupés dans le Tableau VII.3. Nous remarquons qu'à nouveau la puissance à laquelle est élevé le temps de vieillissement peut être considéré indépendant de la température de vieillissement, égal à $0,29 \pm 0,018$. Les fits ainsi obtenu sont représentés en Figure VII.14.

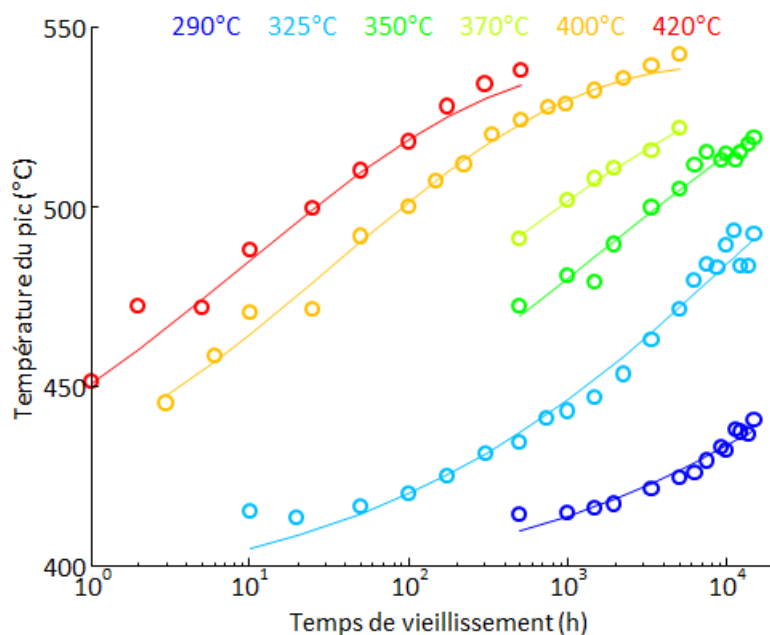


Figure VII.13: Evolutions de la température caractéristique de la remise en solution des fluctuations de composition en chrome et fer au cours des vieillissements aux différentes températures étudiées.

Encore une fois, les préfacteurs $k(T)$ obéissent à une fonction de la température de type loi d'Arrhenius, comme le prouve la Figure VII.15. Nous obtenons ainsi l'énergie d'activation de l'évolution de la température caractéristique de la remise en solution des fluctuations de composition qui est d'environ 263kJ.mol^{-1} . Avec cette valeur, nous représentons l'évolution de la température caractéristique au cours du temps équivalent à 350°C en Figure VII.16. Nous remarquons qu'à nouveau tous les points sont ramenés sur une unique courbe maîtresse d'équation :

$$T_{pic} = 663 + 151 \left(1 - \exp \left(- (6,60 \cdot 10^{-4} t_{eq_{350^\circ C}})^{0,293} \right) \right) \quad (3)$$

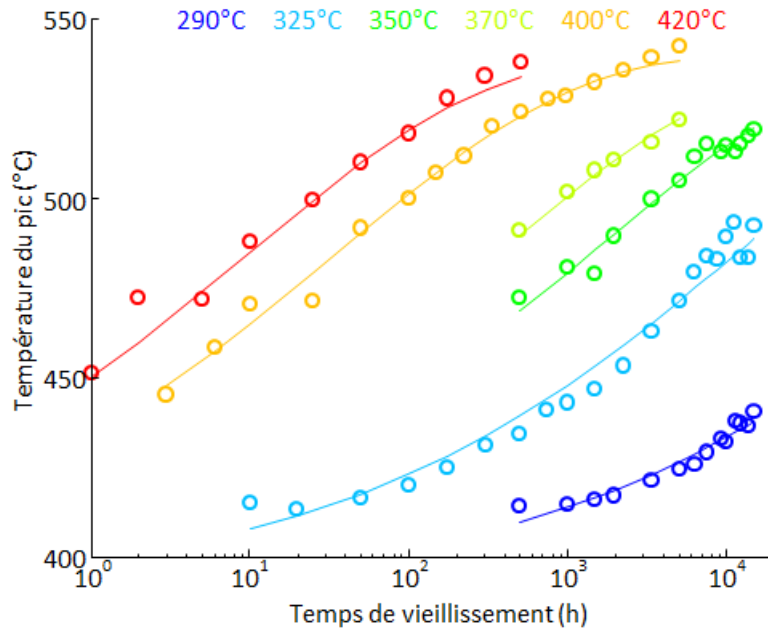


Figure VII.14: Fits de l'évolution de la température caractéristique au cours des vieillissements aux différentes températures par une loi de la forme donnée en (2) avec un exposant unique, égal à 0,322.

Température de vieillissement	290°C	325°C	350°C	370°C	400°C	420°C
Exposant	0,290	0,317	0,280	0,261	0,294	0,286

Tableau VII.3: Valeurs de l'exposant de la loi puissance utilisée pour décrire l'évolution de la température caractéristique à chacune des six températures de vieillissement étudiées.

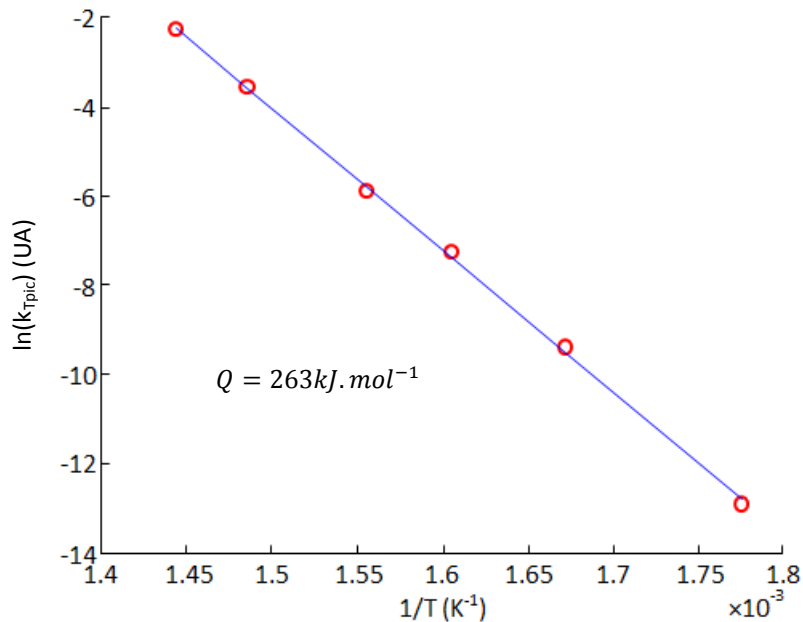


Figure VII.15: Fit de l'évolution des préfacteurs de la loi puissance en fonction de la température de vieillissement par une loi de type Arrhenius.

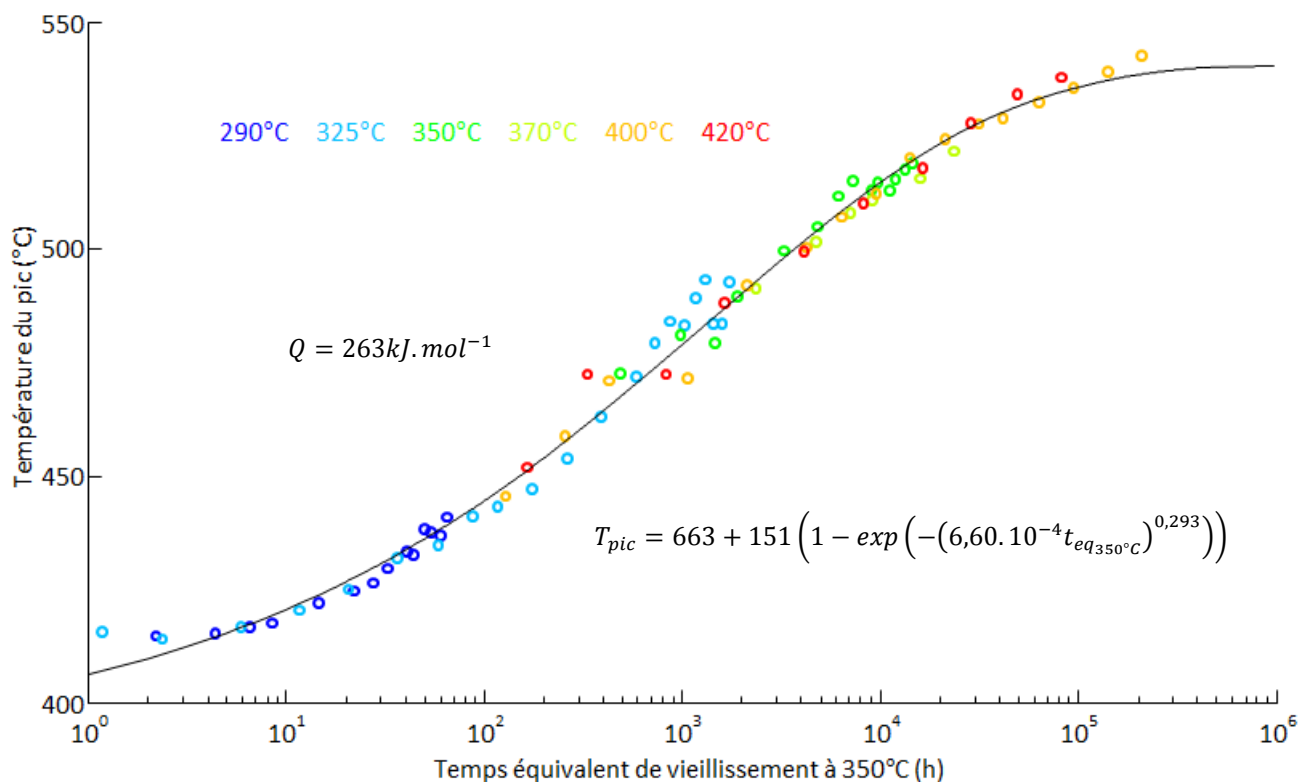


Figure VII.16: Représentation de l'évolution de la température caractéristique de redissolution des fluctuations de composition au cours du vieillissement en temps équivalent à 350°C.

Nous pouvons alors écrire la température caractéristique en fonction de la durée et de la température de vieillissement sous la forme :

$$T_{pic} = T_{pic_0} + \Delta T_{pic} \left(1 - \exp \left(- \left(k_{0T_{pic}} \cdot \exp \left(- \frac{Q_{T_{pic}}}{RT} \right) \cdot t \right)^{a_{T_{pic}}} \right) \right) \quad (4)$$

$$\begin{cases} T_{pic_0} = 663K \\ \Delta T_{pic} = 151K \\ k_{0T_{pic}} = 7,38 \cdot 10^{18} UA \\ Q_{T_{pic}} = 263kJ.mol^{-1} \\ a_{T_{pic}} = 0,293 \end{cases}$$

2. Liens entre mesures DSC et paramètres physiques des fluctuations de composition

Nous cherchons dans cette partie à confirmer les liens que nous avons supposé exister au paragraphe 1.1 entre les grandeurs mesurées en DSC et les caractéristiques des fluctuations de composition afin de valider l'utilisation de la méthode décrite précédemment comme outil de mesure de l'avancement du vieillissement du 15-5PH.

2.1. Etendue spatiale des fluctuations et DSC

Nous remarquons que les évolutions de la longueur de cohérence déterminée en diffusion des rayons X aux petits angles (chapitre VI) et de la température caractéristique déterminée lors des expériences de calorimétrie différentielle à balayage admettent des énergies d'activation voisines : $253\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la longueur de cohérence et $263\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la température caractéristique de remise en solution. Ces deux valeurs sont comparables à celle de la diffusion du chrome dans la ferrite qui a été mesurée égale à $230\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par T. Heumann et H. Böhmer dans des alliages fer-chrome contenant jusqu'à 22%at de chrome (HEUMANN *et al.*, 1960) et à $240\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par A.-M. Huntz et ses coauteurs dans des alliages infiniment dilués (HUNTZ *et al.*, 1967). Cela nous indique que l'évolution de l'étendue spatiale des fluctuations de composition et celle de la température caractéristique de leur remise en solution lors d'une rampe de température sont toutes deux contrôlées par la diffusion des atomes de fer et de chrome dans la matrice cubique centrée.

Afin de confirmer qu'il existe bien une corrélation entre la température caractéristique mesurée en DSC et l'étendue spatiale des fluctuations, nous avons tracé en Figure VII.17 la seconde en fonction de la première. Nous remarquons alors que les points obtenus pour les six températures de vieillissement définissent une unique courbe maîtresse, confirmant que ces deux grandeurs sont étroitement liées.

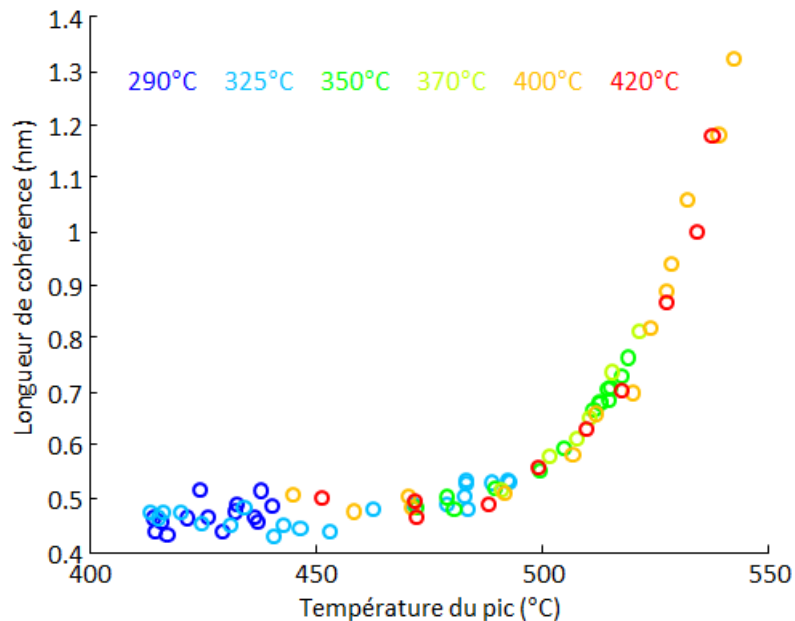


Figure VII.17: Mise en évidence de la corrélation existant entre la température caractéristique mesurée en DSC et l'étendue spatiale des fluctuations de composition.

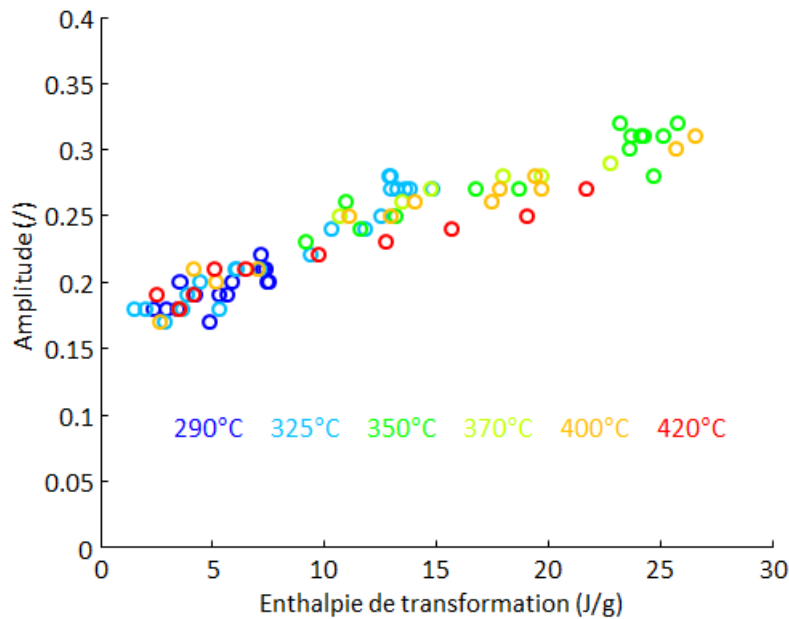


Figure VII.18: Mise en évidence de la corrélation existant entre l'enthalpie de redissolution des fluctuations de composition mesurée en DSC et leur amplitude mesurée en SAXS.

2.2. Amplitude des fluctuations et DSC

L'amplitude des fluctuations de composition mesurée en diffusion aux petits angles (égale à une constante près à celle mesurée en sonde atomique tomographique) et l'enthalpie mesurée en DSC ont des évolutions admettant des énergies d'activation du même ordre de grandeur, $108\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'amplitude et $155\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'enthalpie. Ces deux valeurs sont bien inférieures à l'énergie d'activation de la diffusion du chrome dans la ferrite, ce qui indique, comme nous l'avons déjà discuté au chapitre VI, que ces deux évolutions sont contrôlées à la fois par la diffusion du chrome et la force motrice de la démixtion qui est relativement faible dans notre cas. Le fait que les valeurs d'énergie d'activation trouvées pour l'évolution de l'amplitude des fluctuations et celle de l'enthalpie de leur remise en solution soient voisines tend à prouver que ces évolutions sont contrôlées par le même mécanisme et donc qu'elles sont étroitement liées. Afin de vérifier l'existence d'une corrélation entre l'amplitude des fluctuations de composition et l'enthalpie de leur remise en solution au cours d'une rampe de température, nous avons tracé en Figure VII.18 ces deux grandeurs l'une en fonction de l'autre.

3. Démixtion et propriétés mécaniques

Nous ne présentons ici que les évolutions de la microdureté Vickers du matériau au cours du vieillissement à différentes températures. L'étude de l'évolution d'autres propriétés mécaniques et leurs liens avec celle de la dureté est l'objet de l'étude complémentaire à la nôtre menée par Jonathan Hugues au CIRIMAT, partenaire du projet PREVISIA.

3.1. Prédiction de la dureté du matériau par un modèle phénoménologique simple

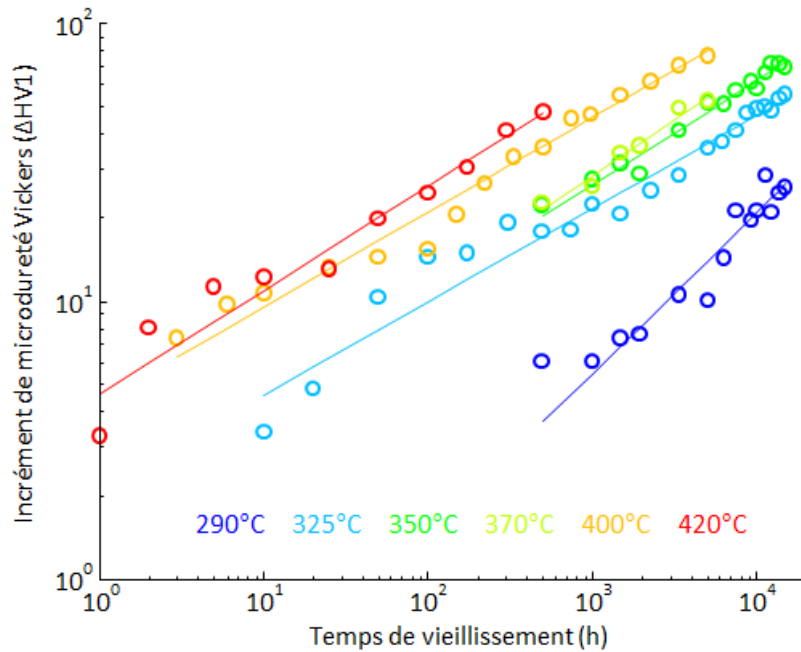


Figure VII.19: Evolutions de l'incrément de microdureté Vickers de l'alliage par rapport à l'état non-vieilli aux différentes températures de vieillissement.

Les évolutions de l'incrément de microdureté Vickers du matériau par rapport à l'état vieilli mesurées aux six températures de vieillissement étudiées sont présentées en Figure VII.19. Nous remarquons que l'augmentation de l'incrément de microdureté au cours du vieillissement peut être décrite par une loi puissance du temps de vieillissement. Dans ce cas, la loi puissance n'est pas additionnée d'une constante, puisqu'en considérant l'incrément de microdureté et non la microdureté elle-même, nous soustrayons cette constante qui est égale à la microdureté de l'état de réception (état non vieilli). Nous avons reporté dans le Tableau VII.4 les valeurs des exposants des lois puissance utilisées pour décrire les mesures aux différentes températures. Nous remarquons que la valeur obtenue pour le vieillissement à 290°C se distingue nettement des autres. Cela peut s'expliquer par le fait que, compte-tenu de l'extrême lenteur de la démixtion à cette température, confirmée par la quasi absence d'évolution de l'amplitude et de l'étendue spatiale des fluctuations de composition, la plupart des incréments de microdureté mesurés sont très faibles (inférieurs ou de l'ordre de grandeur de 2 fois l'écart-type estimé sur une population de 60 mesures). Nous choisissons donc de ne pas tenir compte de la valeur obtenue pour le vieillissement à 290°C dans le calcul de l'exposant moyen utilisé pour décrire les évolutions de l'incrément de microdureté en fonction d'une puissance du temps de vieillissement, que nous trouvons égal à $0,37 \pm 0,027$. Les fits obtenus avec cet unique exposant moyen sont tracés en Figure VII.20.

Température de vieillissement	290°C	325°C	350°C	370°C	400°C	420°C
Exposant	0,577	0,335	0,373	0,402	0,341	0,374

Tableau VII.4: Valeurs de l'exposant de la loi puissance utilisée pour décrire l'évolution de l'incrément de microdureté Vickers de l'alliage à chacune des six températures de vieillissement étudiées.

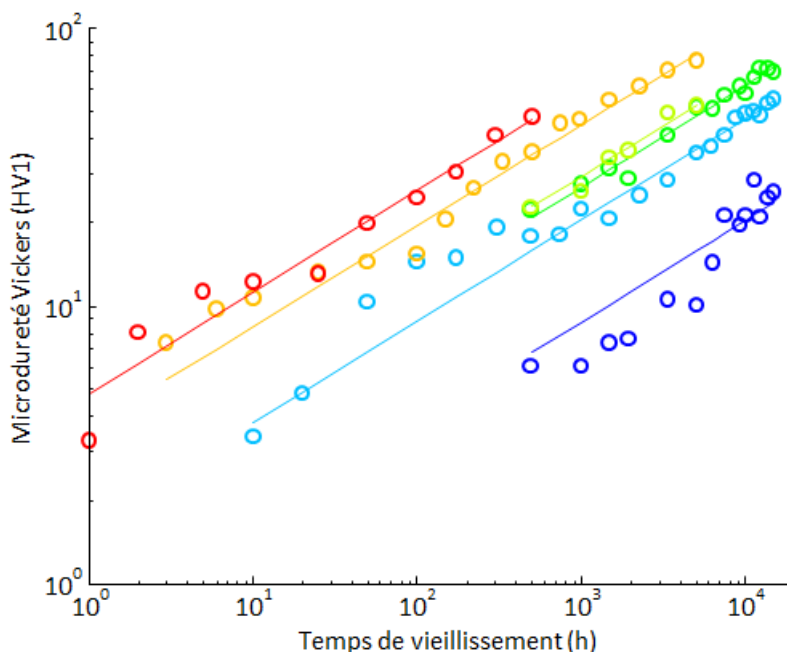


Figure VII.20: Fits de l'évolution de l'incrément de microdureté au cours des vieillissements aux différentes températures avec une loi puissance d'exposant égal à 0,365.

A nouveau, les préfacteurs des lois puissance décrivant les évolutions de l'incrément de microdureté du 15-5PH aux différentes températures obéissent à une fonction de la température de type loi d'Arrhenius comme le montre la Figure VII.21. Nous déterminons ainsi une énergie d'activation pour l'évolution de la microdureté d'environ $106\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui nous permet d'obtenir la représentation en temps équivalent à 350°C présentée en Figure VII.22. Sur cette figure, les évolutions de l'incrément de microdureté ΔHV de l'alliage sont encore une fois toutes rassemblées en une seule courbe maîtresse qui peut être représentée par une loi puissance du temps de vieillissement d'équation :

$$\Delta HV = (4,88 t_{eq_{350^\circ C}})^{0,381} \quad (5)$$

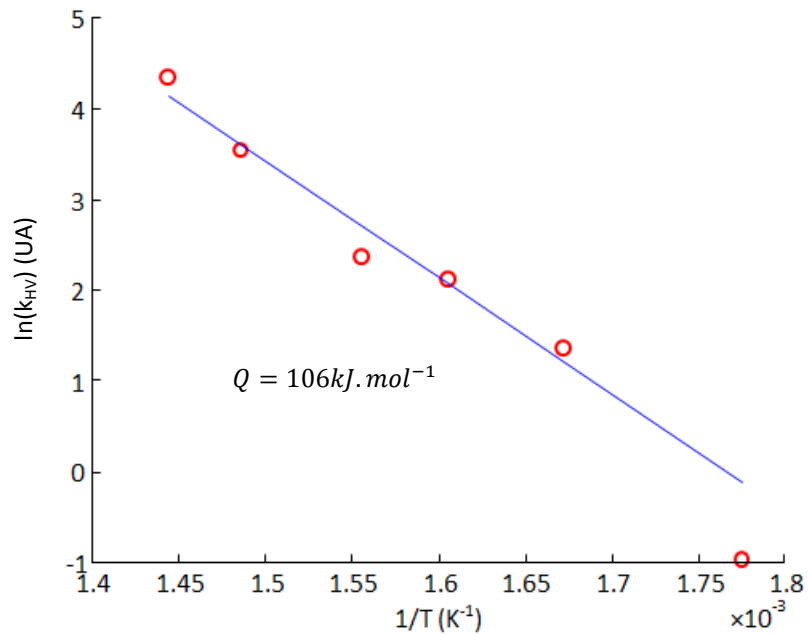


Figure VII.21: Fit des préfacteurs des lois puissance d'exposant moyen 0,365 décrivant les évolutions de l'incrément de microdureté Vickers aux différentes températures de vieillissement par une loi de type Arrhenius.

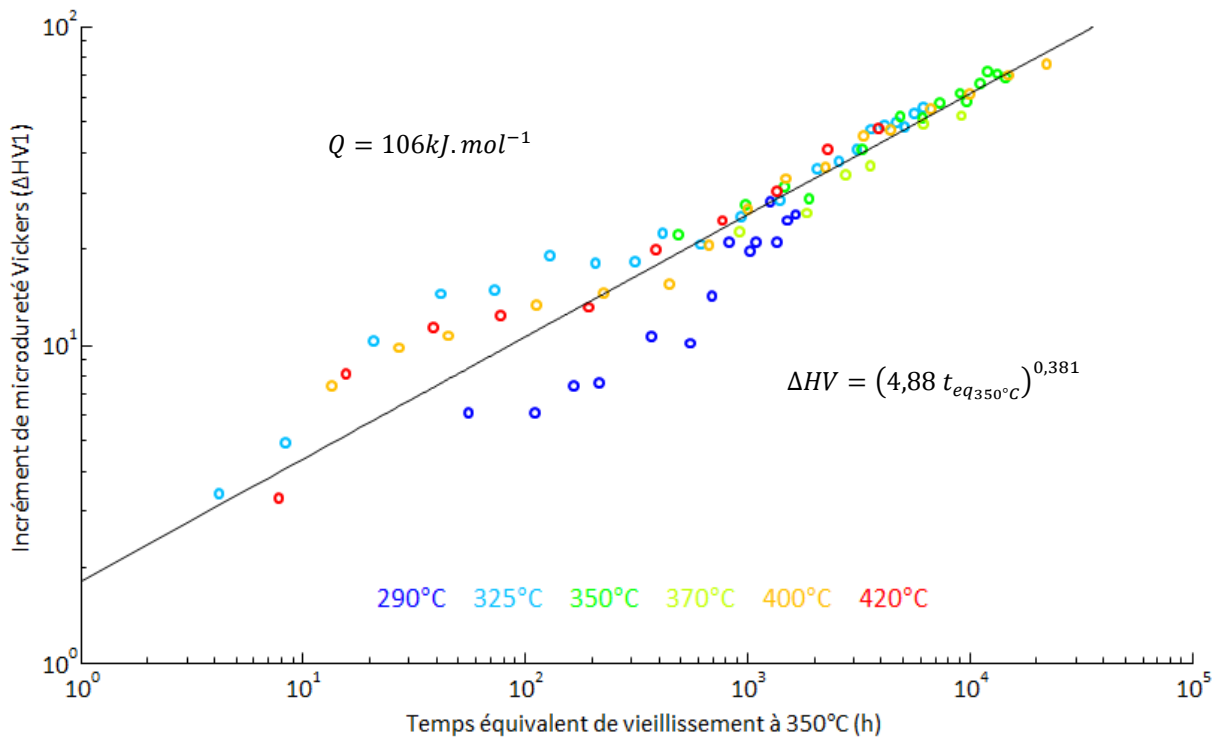


Figure VII.22: Représentation en temps équivalent à 350°C de l'évolution de l'incrément de microdureté Vickers au cours des vieillissements aux différentes températures.

Nous remarquons que l'exposant de cette loi puissance est très proche de l'exposant moyen que nous avons déterminé plus haut en ne considérant que les cinq températures supérieures à 300°C. Nous observons sur la Figure VII.22 qu'en se basant sur nos mesures, couvrant une grande gamme de température et de temps de vieillissement, nous pouvons avec ce modèle très simple prédire la microdureté du

matériau avec une précision relativement bonne (dispersion autour de la droite moyenne au maximum de l'ordre de $\pm 10HV1$).

Nous pouvons également remarquer que l'un des avantages de la représentation en temps équivalent à une température arbitrairement choisie est que, en supposant que la démixtion soit additive, nous pouvons alors prévoir la dureté d'une pièce faite en 15-5PH dont on connaît l'histoire thermique (cyclage de phases de repos, décolage, vol stationnaire, atterrissage). Il suffit alors de calculer le temps équivalent $t_{eqT_{eq}}$ qu'a passé cette pièce à une température T_{eq} de notre choix, en intégrant son histoire thermique :

$$t_{eqT_{eq}} = \int \exp\left(-\frac{Q(T_{eq} - T(t))}{RT(t)T_{eq}}\right) dt \quad (6)$$

Pour un vieillissement isotherme, nous pouvons décrire la microdureté Vickers en fonction de la température et de la durée du vieillissement de la façon suivante :

$$HV = HV_0 + \left(k_{HV0} \cdot \exp\left(-\frac{Q_{HV}}{RT}\right) \cdot t\right)^{a_{HV}} \quad (7)$$

$$\begin{cases} HV_0 = 406,5HV1 \\ k_{HV0} = 6,17 \cdot 10^9 UA \\ Q_{HV} = 106kJ \cdot mol^{-1} \\ a_{HV} = 0,365 \end{cases}$$

3.2. Lien entre microdureté et démixtion

Nous avons tout d'abord cherché à comparer les évolutions de l'incrément de microdureté Vickers et du paramètre V comme cela a déjà été fait lors de précédentes études (DANOIX *et al.*, 2000), (HERNY, 2006). La relation linéaire liant ces deux grandeurs établie lors de ces deux études n'a pas été observée ici. Nous décrivions plutôt l'évolution de l'incrément de microdureté comme une puissance du paramètre V comme le montre la Figure VII.23.

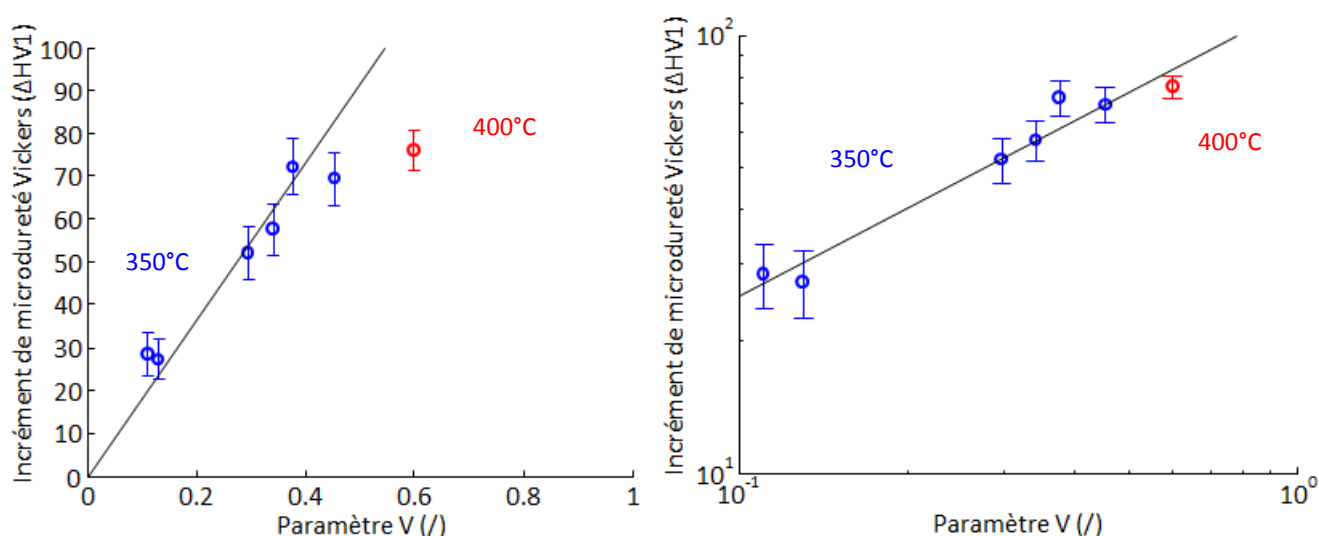


Figure VII.23: Fits de la courbe décrite par les points représentant l'incrément de microdureté Vickers en fonction du paramètre V, mesuré en sonde atomique tomographique, par une fonction affine (à gauche) et par une loi puissance (à droite).

Nous remarquons que l'énergie d'activation d'environ $106\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ déterminée pour l'évolution de l'incrément de microdureté est voisine de celles que nous avons mesurées pour les évolutions de l'amplitude des fluctuations de composition et de l'enthalpie de leur remise en solution. Cela, ajouté au fait qu'elles peuvent toutes être décrites par des lois puissance du temps de vieillissement, nous fait supposer que la microdureté du 15-5PH est contrôlée au niveau microscopique par l'amplitude des fluctuations de composition engendrées par la démixtion de la matrice. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons tracé en Figure VII.24 l'amplitude A en fonction de l'incrément de microdureté ΔHV . Nous constatons que la microdureté de l'alliage est bien corrélée à l'amplitude des fluctuations de composition présentes dans la matrice. D'après ces mesures, il semble exister une relation linéaire entre ces deux grandeurs. La courbe moyenne décrivant les points représentés en Figure VII.24 a pour équation :

$$A = 0,0021\Delta HV + 0,17 \quad (8)$$

Cette relation linéaire entre l'amplitude des fluctuations de composition et l'incrément de microdureté est cohérent avec les modèles donnés précédemment pour les relations existant d'une part entre le paramètre V et l'amplitude des fluctuations et d'autre part entre le paramètre V et l'incrément de microdureté. En effet, ces deux relations étant des lois puissance d'exposant respectifs 1,6 et 0,67, cela nous donne bien que la relation liant l'incrément de microdureté de l'alliage à l'amplitude des fluctuations de composition se développant en son sein est une loi puissance d'exposant environ égal à 1, c'est-à-dire une relation linéaire ou tout du moins pouvant être considérée comme telle. Les valeurs d'amplitude utilisées ici étant celles obtenues des mesures de diffusion aux petits angles, nous avons une ordonnée à l'origine non nulle qui correspond à l'amplitude mesurée dans l'état non vieilli qui, nous le rappelons, peut s'expliquer par la présence de ségrégations de chrome sur les dislocations assez importantes (concentration dans le cœur de dislocation supérieure à 30%at). Cette valeur d'ordonnée à l'origine est très proche de celle de la constante A_0 utilisée pour décrire l'évolution de l'amplitude au cours du vieillissement, égale à 0,16, et aussi de celle obtenue pour la relation liant les amplitudes mesurées en diffusion aux petits angles et en sonde atomique tomographique, égale à 0,18, qui ont la même signification.

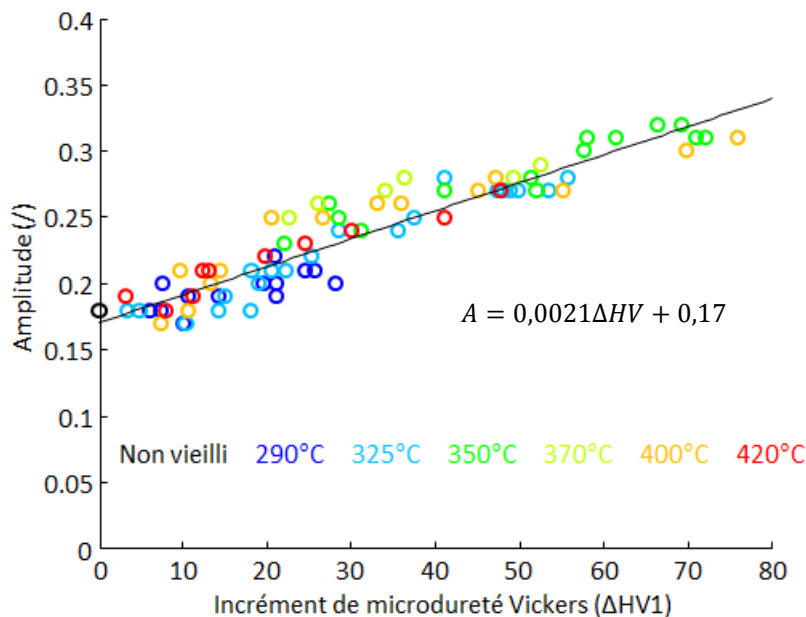


Figure VII.24: Mise en évidence de la relation existant entre l'incrément de microdureté Vickers du 15-5PH et l'amplitude des fluctuations de composition engendrées par la démixtion de la matrice.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une technique permettant de caractériser indirectement l'avancement de la réaction de démixtion de la matrice du 15-5PH et dont les caractéristiques mesurées, l'enthalpie et la température caractéristique, peuvent être reliées aux paramètres amplitude et longueur de cohérence respectivement, décrivant la microstructure à très fine échelle de cette matrice. Nous avons ainsi montré que la DSC constitue un outil de mesure de l'avancement du vieillissement du 15-5PH utilisable de manière systématique.

Nous avons donné un modèle phénoménologique très simple permettant de prévoir la microdureté Vickers de l'alliage à partir de la durée et de la température de vieillissement sur une gamme étendue de durées et de températures. De plus, nous avons montré que l'incrément de microdureté semble être essentiellement contrôlé par la démixtion de la matrice, et plus particulièrement par l'amplitude des fluctuations de composition, puisque nous avons pu établir une relation linéaire entre ces deux grandeurs.

L'évolution de l'incrément de la microdureté des alliages fer-chrome est donc gouvernée, comme celle de l'amplitude, à la fois par la diffusion du chrome et la force motrice de la démixtion, celle-ci dépendant du couple de paramètres composition de l'alliage et température de vieillissement.

- CHUNG H. M., 1992, Aging and life prediction of cast duplex stainless steel components, Int. J. Press. Vessels Pip., vol. 50, issue 1–3, pages 179-213.
- DANOIX F. & AUGER P., 2000, Atom Probe Studies of the Fe–Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review, Mater. Charact., vol. 44, issue 1-2, pages 177-201.
- HERNY E., 2006, *Caractérisation mécanique et étude des mécanismes de vieillissement thermique et thermomécanique de l'acier inoxydable martensitique 15-5 PH, soudé par faisceau d'électrons*, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse
- HERNY E., ANDRIEU E., LACAZE J., DANOIX F. & LECOQ N., 2011, Study by Differential Thermal Analysis of Reverse Spinodal Transformation in 15-5 PH Alloy., Solid State Phenom., vol. 172-174, pages 338-343.
- HEUMANN T. & BÖHMER H., 1960, Ermittlung von Diffusionskoeffizienten in Eisen-Chrom-Legierungen, Arch. Für Eisenhüttenwes., vol. 31, issue 12, pages 749-754.
- HUNTZ A.-M., AUCOUTURIER M. & LACOMBE P., 1967, Mesure des coefficients de diffusion en volume et intergranulaire du chrome radioactif dans le fer alpha, Comptes Rendus Académie Sci., vol. 265, pages 554-557.

Conclusions et perspectives

Cette étude, menée dans le cadre du projet PREVISIA, devait remplir différents objectifs visant à mieux comprendre les mécanismes d'évolution de la microstructure de l'alliage 15-5PH conduisant à son vieillissement (diminution de sa ténacité et de sa résistance en fatigue, augmentation de sa limite d'élasticité et de sa dureté). Nous avons décliné ces objectifs de la manière suivante :

- Mettre au point des méthodes quantitatives de caractérisation de la microstructure complexe de l'alliage à l'échelle nanométrique, et pour cela mener une étude rigoureuse du couplage entre les méthodes de caractérisation choisies
- Caractériser de façon détaillée les divers éléments composant cette microstructure
- Déterminer les évolutions de ces différents éléments de la microstructure au cours du vieillissement
- Déterminer l'influence de l'application d'une contrainte au cours du vieillissement sur les évolutions microstructurales responsables du vieillissement
- Déterminer le lien entre les évolutions microstructurales observées et les propriétés mécaniques simples de l'alliage
- Proposer une méthode de caractérisation utilisable en milieu industriel du vieillissement du 15-5PH
- Etablir une modélisation phénoménologique de l'évolution de la microstructure et de la dureté du matériau en fonction de la température et du temps de vieillissement.

La nécessité d'utiliser de nombreuses techniques expérimentales de pointe pour atteindre ces objectifs est née de la volonté de valider les différents résultats expérimentaux par des méthodes indépendantes, étant donné que la plupart des techniques ont été utilisées dans leurs limites de détection en raison de la complexité de la microstructure ainsi que des faibles différences de composition, tailles ou fractions volumiques des objets observés. Nous avons donc combiné les techniques suivantes pour caractériser le plus précisément possible les évolutions microstructurales lors du vieillissement :

- sonde atomique tomographique
- diffusion des rayons X (rayonnement synchrotron) aux petits angles
- diffusion des neutrons aux petits angles
- cartographie de phases et d'orientations cristallographiques en microscopie électronique en transmission
- calorimétrie différentielle à balayage
- diffraction des rayons X.

Nous avons pu, en utilisant des combinaisons des techniques mentionnées ci-dessus, établir une caractérisation relativement complète de la microstructure du 15-5PH traité au niveau 1200MPa. A l'état non vieilli sa microstructure se compose :

- De lattes de martensite cubique centrée regroupées en blocs puis en paquets eux-mêmes regroupés au sein d'anciens grains austénitiques équiaxes d'un diamètre moyen d'environ 25 μ m constituant la matrice de l'alliage.
- D'austénite de réversion, présente en faible proportion (fraction volumique d'environ 1,5%) de forme très élancée située aux interfaces (joints d'anciens grains austénitiques et joints de lattes) et en relation d'orientation (entre KS et NW) avec les lattes de martensite adjacentes.
- De quelques gros carbures de niobium sphériques d'un diamètre d'environ 200nm à 300nm formés lors de la solidification
- D'une très faible quantité de plus petits carbures riches notamment en chrome
- D'une fine dispersion de petits précipités de cuivre sphériques ou ellipsoïdaux (diamètre moyen d'environ 3nm) quasiment purs en cuivre à cœur mais entourés d'une coquille riche en nickel, en manganèse et, dans une moindre mesure, en silicium.

Lors du vieillissement, en plus des éléments de microstructure précédemment cités, apparaissent des précipités de phase G, un composé intermétallique riche en nickel, silicium et manganèse et des fluctuations de composition de faibles amplitude et étendue spatiale engendrées par la démixtion de la matrice, assimilable à une solution solide de fer et de chrome.

Nous avons caractérisé les évolutions au cours du vieillissement des différents éléments de la microstructure dont une éventuelle évolution impacterait les propriétés mécaniques de l'alliage. Nous avons donc examiné la manière dont évoluent l'austénite de réversion, les précipités de cuivre, la phase G et enfin la démixtion de la matrice martensitique pendant des vieillissements à 290°C, 325°C, 350°C, 370°C, 400°C et 420°C.

L'austénite de réversion observée par l'intermédiaire de cartographies de phases en microscopie électronique en transmission, ne subit pas d'évolution majeure, si ce n'est une légère modification de sa morphologie qui, du fait de la sphéroïdisation de cette phase au cours du vieillissement, voit son rapport d'élancement diminuer. Nous pouvons donc conclure que cette phase ne subit pas de modifications au cours du vieillissement susceptibles d'impacter les propriétés mécaniques de l'alliage.

Les mesures conjuguées de sonde atomique tomographique et de diffusion aux petits angles nous apprennent que, outre un enrichissement de leur coquille en nickel, manganèse et silicium, les précipités de cuivre ne subissent pas non plus d'évolution significative au cours des vieillissements aux différentes températures étudiées. Les évolutions des précipités de cuivre sont elles aussi de trop peu d'importance pour avoir une influence sur les propriétés mécaniques de l'alliage.

Nous avons observé en sonde atomique tomographique qu'à 350°C, la phase G germe dès les premiers temps de vieillissement de manière hétérogène sur les précipités de cuivre dont la coquille est riche en éléments constitutifs de cette phase. Puis, à partir d'environ 10000h de vieillissement, les précipités de phase G accolés aux précipités de cuivre, qui ont maintenant atteint une taille moyenne voisine de ces derniers, sont accompagnés d'amas, de composition proche de celle de la phase G, germant aux interdomaines des fluctuations de composition en chrome et fer engendrées par la démixtion de la matrice. Les mesures de diffusion aux petits angles nous apprennent que la phase G, pour les vieillissements que nous avons étudiés, atteint au maximum

une fraction volumique de l'ordre de celle des précipités de cuivre et aussi qu'à 290°C il ne semble pas encore y avoir précipitation de phase G après 15000h de vieillissement alors que nous observons une augmentation de la dureté du matériau. L'impact de l'apparition de la phase G sur les propriétés mécaniques de l'alliage n'est pas clairement confirmé ni infirmé, cependant étant donné les observations faites pour le vieillissement à 290°C, s'il existe, il ne semble pas être prédominant.

L'évolution de la microstructure la plus importante, puisqu'elle semble déterminer les modifications des propriétés mécaniques de l'alliage, est la démixtion de la matrice par décomposition spinodale. Au cours du vieillissement, la matrice est donc le siège d'une transformation de phases consistant en l'apparition sans temps d'incubation de fluctuations de composition en chrome et en fer dont l'amplitude en composition et l'étendue spatiale vont évoluer avec la durée du vieillissement. L'apparition de ces fluctuations et l'évolution de leur amplitude et de leur étendue spatiale ont été observées et mesurées en sonde atomique tomographique ainsi qu'en diffusion aux petits angles des rayons X (SAXS) et des neutrons (SANS). Nous avons montré que les mesures de l'amplitude et de l'étendue spatiale obtenues par ces deux techniques sont cohérentes entre elles, même si elles présentent quelques différences. L'une de ces différences est le fait que nous mesurons en diffusion aux petits angles un signal non nul dans l'état non vieilli. Ce signal correspond vraisemblablement à des ségrégations de chrome sur les dislocations. L'autre différence observée sur les valeurs de longueurs caractéristiques met en lumière le fait que la sonde atomique tomographique ne nous permet pas de mesurer par l'intermédiaire des fonctions de distribution radiale (RDFs) des longueurs caractéristiques des fluctuations inférieures à environ 1,5 nm.

Les cinétiques d'évolution de l'amplitude et de l'étendue spatiale aux différentes températures de vieillissement ont pu être obtenues des mesures de diffusion aux petits angles des rayons X. Nous pouvons décrire ces évolutions de l'amplitude et de la longueur de cohérence par la somme d'une constante et d'une loi puissance de la durée de vieillissement d'exposants respectifs 0,24 et 0,52. Une représentation en temps équivalent à 350°C de ces deux évolutions nous permet de déterminer les énergies d'activation correspondantes, $108\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $253\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement. La valeur de l'énergie d'activation obtenue pour l'évolution de l'étendue spatiale des fluctuations est comparable à celle de la diffusion du chrome dans la ferrite, nous indiquant que ce paramètre est contrôlé par la diffusion. La valeur plus faible obtenue pour l'évolution de l'amplitude s'explique par le fait que cette dernière est gouvernée à la fois par la diffusion et par la force motrice de la démixtion. Cette force motrice est relativement faible dans notre cas étant donnée la faible concentration en chrome de l'alliage étudié, nous situant dans le diagramme d'équilibre thermodynamique très proche du bord de la lacune de miscibilité fer-chrome.

Au cours d'une rampe de montée en température, la mesure du flux de chaleur en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) d'un échantillon vieilli, permet de déterminer l'enthalpie et une température caractéristique de la remise en solution des fluctuations de composition. Nous avons montré que ces deux grandeurs, caractéristiques de l'état vieilli analysé, sont étroitement liées à l'amplitude et à l'étendue spatiale des fluctuations. La température caractéristique que nous avons mesurée se corrèle très bien à l'étendue spatiale mesurée en diffusion centrale admettant toutes deux pour leur évolution une énergie d'activation proche de celle de la diffusion du chrome dans la

ferrite. L'enthalpie, quant à elle, est corrélée à l'amplitude des fluctuations de composition admettant toutes deux des énergies d'activation du même ordre de grandeur, $155\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $108\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement. La mesure de la redissolution des fluctuations de composition au cours d'une rampe de température en DSC constitue donc un outil permettant la caractérisation de l'avancement de la démixtion dans le 15-5PH sur une large gamme de temps et de températures de vieillissement, utilisable à l'échelle industrielle.

Nous avons établi un modèle phénoménologique permettant de prédire l'incrément de microdureté ΔHV de l'alliage pour un vieillissement de température T et de durée t (en heures) connues :

$$\Delta HV = \left(6,17 \cdot 10^9 t \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \right)^{0,365}$$

Nous avons obtenu pour l'énergie d'activation de l'évolution de l'incrément de microdureté Q au cours du vieillissement une valeur d'environ $106\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, équivalente donc à celles que nous avons déterminées pour l'évolution de l'enthalpie mesurée en DSC et de l'amplitude mesurée en diffusion centrale. Nous avons montré que nous pouvons établir, sur la gamme de temps et de température étudiée, une relation linéaire entre l'amplitude des fluctuations de composition et l'incrément de microdureté du 15-5PH. Nous en concluons donc que cette modification des propriétés de l'alliage au cours du vieillissement est gouvernée par la démixtion de sa matrice martensitique et des éventuels phénomènes qui lui sont associés (comme la précipitation homogène de la phase G).

Il serait à présent intéressant de poursuivre cette étude selon plusieurs axes.

On pourrait poursuivre l'étude de la complémentarité des techniques de sonde atomique et de diffusion centrale, notamment en s'intéressant aux RDFs cuivre-chrome dont l'étude devrait permettre une meilleure interprétation de la variation de contraste obtenue en SAXS en faisant varier l'énergie des rayons X sous le seuil d'absorption K du chrome (effet anomal). On pourrait ainsi aboutir à une meilleure séparation des contributions des précipités de cuivre et des fluctuations de composition en chrome, ainsi qu'à la chimie de ces deux éléments de microstructure. En outre, l'analyse d'autres états vieillis par sonde atomique tomographique avec éventuellement la poursuite des vieillissements à 400°C et 420°C permettrait d'enrichir les données que nous avons déjà pour confirmer la relation que nous avons établie entre l'amplitude des fluctuations et le paramètre V . Le couplage aux mesures de microdureté permettrait également de confirmer la relation en loi puissance que nous avons établie entre le paramètre V et l'incrément de microdureté.

La méthodologie que nous avons mise au point a montré son efficacité pour réaliser une caractérisation quantitative de la décomposition spinodale, y compris pour des états peu avancés. Cependant, nous avons vu que la microstructure extrêmement complexe de l'alliage étudié était un facteur limitant pour aller au bout de la démarche d'établissement des lois cinétiques de la décomposition : notamment, il a été difficile de mesurer précisément la longueur d'onde des fluctuations de composition en chrome du fait de la présence des précipités de cuivre, et la simultanéité de la démixtion fer-chrome et de la précipitation de la phase G rend le système complexe. Cette complexité

rend également difficile la modélisation d'un tel système, au-delà de la description phénoménologique réalisée ici. Il nous semble donc particulièrement intéressant d'appliquer une méthodologie comparable à des systèmes plus simples, permettant de faire progresser la compréhension des cinétiques de décomposition spinodale, et servant de base expérimentale pour valider des modèles prédictifs à base physique (basés par exemple sur des modélisations de Monte Carlo Cinétique). On pourrait s'intéresser déjà aux alliages binaires fer-chrome ou ternaires fer-chrome-nickel ne contenant ni précipités de cuivre ni phase G. On pourrait notamment, maintenant que nous avons prouvé qu'il est possible d'obtenir des évolutions quantitatives pour les premiers stades de la décomposition, s'intéresser aux alliages à faibles teneurs en chrome (10%at à 30%at) à des températures relativement basses (entre 200°C et 500°C), car ce domaine de concentrations et températures définissant le bord de la lacune de miscibilité fer-chrome est très peu documenté dans la littérature.

On pourrait également s'intéresser à la précipitation homogène de la phase G en comparant des vieillissements effectués au voisinage de 350°C-400°C sur deux alliages modèles plus proches de l'application industrielle, l'un d'une composition identique à celle de la matrice du 15-5PH dans l'état non-vieilli (donc sans les précipités de cuivre), et un autre de composition équivalente mais où une proportion suffisante de chrome sera remplacée par du fer afin d'éviter la démixtion de sa matrice. On pourrait ainsi observer si la précipitation homogène de phase G est bien causée par la décomposition spinodale de la matrice. De plus, on pourrait comparer ces vieillissements à d'autres réalisés sur un alliage modèle de composition égale à celle de la matrice du 15-5PH où l'on aurait remplacé le silicium par du fer et du chrome (conservant ainsi un ratio fer/chrome identique). Le silicium ne pouvant être substitué dans la structure de la phase G par aucune autre espèce présente dans l'alliage, il serait intéressant d'observer si des amas de nickel et de manganèse se forment tout de même aux interdomaines des fluctuations de composition. S'il n'y a pas précipitation de la phase G, la comparaison de mesures de dureté à celles faites sur les autres alliages permettrait de conclure quant au rôle exact de la phase G sur les propriétés mécaniques. On pourrait ainsi déterminer si la fragilisation du 15-5PH est due à l'action conjointe de la décomposition spinodale et de la précipitation de la phase G ou si la première est seule responsable de cette modification du comportement mécanique de l'alliage.

Annexe I : Germination d'austénite de réversion sur un ilot d'austénite résiduelle observée en sonde atomique tomographique

En plus des observations faites par la technique ACOM, nous avons pu observer des ilots d'austénite dans un échantillon de sonde atomique tomographique lors d'une analyse particulièrement longue. La présence d'austénite dans ce volume de matière vieillie 2000h à 350°C a pu être mise en évidence par sa composition bien plus riche en éléments gammagènes par rapport à celle de la matrice martensitique. Nous pouvons remarquer dans cette pointe échantillon un enchevêtrement compliqué de zones de différentes compositions pouvant être délimitées par des surfaces d'isoconcentration en nickel. Nous détaillons ici l'analyse de cet échantillon et présentons un scénario pour la formation de la microstructure observée.

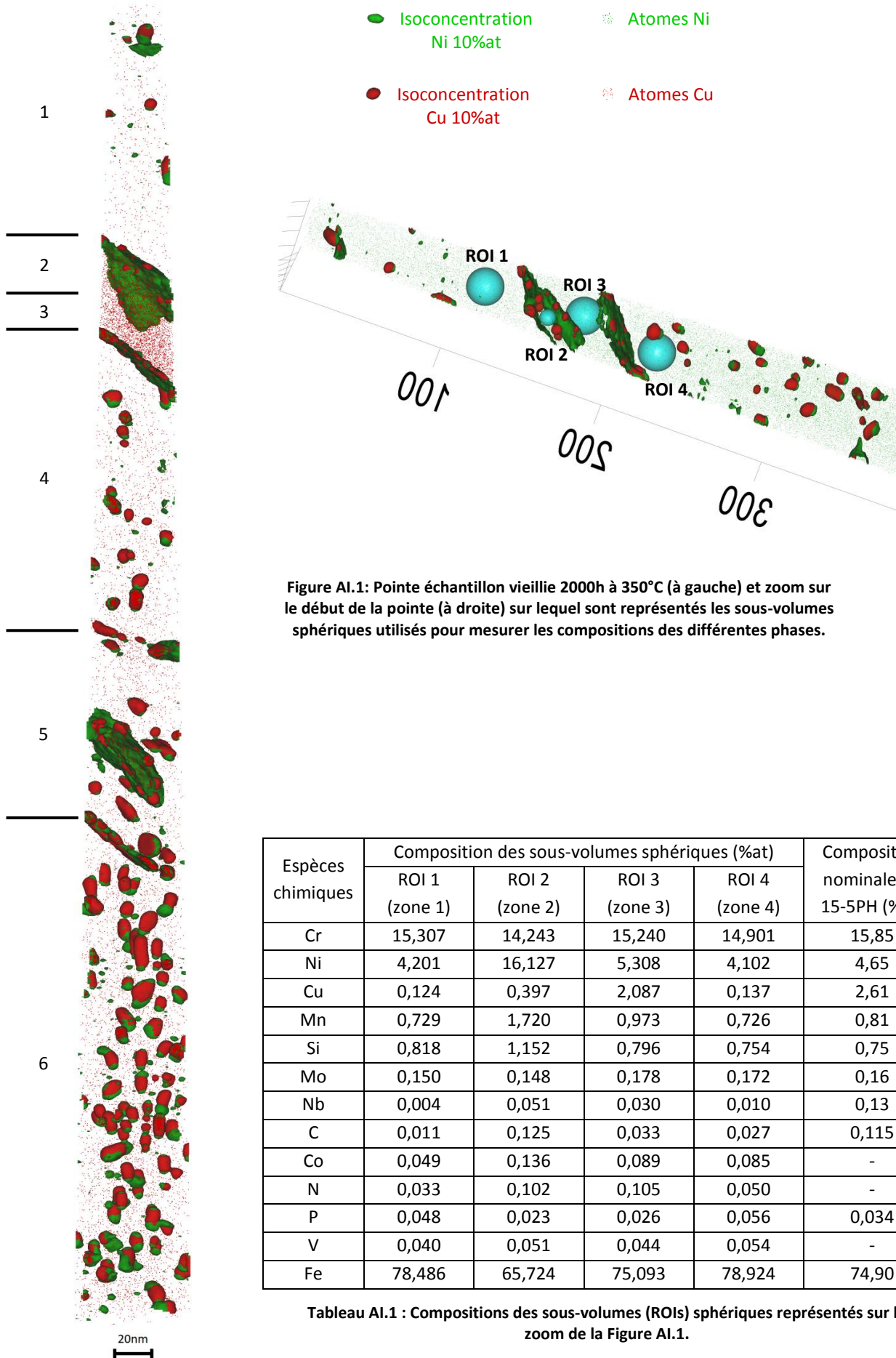


Figure AI.1: Pointe échantillon vieillie 2000h à 350°C (à gauche) et zoom sur le début de la pointe (à droite) sur lequel sont représentés les sous-volumes sphériques utilisés pour mesurer les compositions des différentes phases.

Espèces chimiques	Composition des sous-volumes sphériques (%at)				Composition nominale du 15-5PH (%at)
	ROI 1 (zone 1)	ROI 2 (zone 2)	ROI 3 (zone 3)	ROI 4 (zone 4)	
Cr	15,307	14,243	15,240	14,901	15,85
Ni	4,201	16,127	5,308	4,102	4,65
Cu	0,124	0,397	2,087	0,137	2,61
Mn	0,729	1,720	0,973	0,726	0,81
Si	0,818	1,152	0,796	0,754	0,75
Mo	0,150	0,148	0,178	0,172	0,16
Nb	0,004	0,051	0,030	0,010	0,13
C	0,011	0,125	0,033	0,027	0,115
Co	0,049	0,136	0,089	0,085	-
N	0,033	0,102	0,105	0,050	-
P	0,048	0,023	0,026	0,056	0,034
V	0,040	0,051	0,044	0,054	-
Fe	78,486	65,724	75,093	78,924	74,90

Tableau AI.1 : Compositions des sous-volumes (ROIs) sphériques représentés sur le zoom de la Figure AI.1.

1. Identification des phases par leur composition

Les différentes phases rencontrées dans cet échantillon sont identifiées par leur composition, que nous mesurons dans de petits sous-volumes ne contenant pas de précipités. Cette comparaison est fournie dans le Tableau AI.1.

1.1. Matrice martensitique

La matrice martensitique est la phase ultra-majoritaire dans l'échantillon, elle compose les zones 1, 3, 4, 6 et la majeure partie de la zone 5, définies schématiquement sur la Figure AI.1. Nous constatons que les compositions mesurées dans les ROIs (régions d'intérêt) 1 et 4 (Tableau AI.1), correspondant respectivement aux zones 1 et 4, sont quasi-identiques prouvant bien que ces deux zones sont constituées de la même phase, la matrice martensitique. Les différentes zones 1, 3, 4, 5 et 6 constituent différentes lattes de martensite séparées par des alignements plans de précipités de cuivre éventuellement accompagnés d'un enrichissement en nickel sur une épaisseur plus ou moins importante selon les cas.

1.2. Austénite résiduelle

Le fait que la zone 2 contienne du cuivre en solution à hauteur d'environ 2%at et aucun précipité de cuivre nous amène à conclure qu'elle est constituée d'austénite résiduelle. Sa composition est donc héritée de la solidification de l'alliage et est à peu près égale à la composition nominale de l'alliage (fournie par Aubert&Duval) comme on peut le constater dans le Tableau AI.1. Nous remarquons que l'écart de la concentration mesurée en niobium et carbone à leur concentration nominale est d'environ 0,1%at, ce qui correspondrait bien à la précipitation de carbure de niobium NbC lors de la solidification de l'alliage. Les écarts à la composition nominale du matériau pour la plupart des autres éléments sont faibles et peuvent être expliqués par des inhomogénéités de concentration à l'échelle macroscopique. Le cas du cuivre est un peu à part : il est possible que, du fait que cette espèce chimique possède un champ d'évaporation plus bas que les autres éléments composant la matrice du matériau (voir chapitre IV), au cours de l'analyse de sonde atomique tomographique nous perdions un peu de cuivre. Mais il est aussi envisageable que les précipités formés pendant le traitement thermique à 505°C à son interface avec la matrice martensitique aient drainé une partie du cuivre que contenait cette zone d'austénite résiduelle. Il serait alors envisageable qu'au cours de la trempe consécutive au traitement de précipitation cette austénite résiduelle se transforme en martensite fraîche, point que nous discuterons dans le dernier paragraphe de cette annexe. Cependant, la sonde atomique ne pouvant pas nous renseigner sur la cristallographie de cette zone, nous ne pouvons que l'envisager.

1.3. Austénite de réversion

La zone 2 définie par les deux premières surfaces d'isoconcentration en nickel se rejoignant sur un côté de la pointe échantillon, à l'intérieur de laquelle nous avons défini la ROI 2, est composée d'austénite de réversion. En effet, si nous comparons sa composition à celle des autres ROIs et aussi à la composition nominale de l'alliage, nous remarquons qu'elle est bien plus riche en éléments d'alliage, et notamment en éléments réputés gammagènes comme le nickel, le manganèse, le carbone, le cobalt et l'azote

avec des teneurs au moins deux à trois fois supérieures à celles mesurées dans la martensite. Cet enrichissement en éléments stabilisateurs de l'austénite prouve qu'elle s'est formée lors du traitement de précipitation, point que nous discuterons plus en détail au paragraphe 2.3, et non lors de la solidification de l'alliage. Nous pouvons supposer que les autres grandes surfaces d'isoconcentration en nickel définissent également des zones très fines (épaisseur inférieure à environ 2nm) d'austénite de réversion puisque ces zones ont une concentration en nickel supérieure à environ 2 fois la teneur de l'alliage en cet élément (isoconcentration à 10%at en nickel). Toutefois, nous ne pouvons pas le confirmer en mesurant leur composition étant donnée leur très faible épaisseur nous empêchant de définir une ROI suffisamment grande pour fournir une mesure significative. Ces zones que nous supposons être de l'austénite de réversion extrêmement fine sont situées aux interfaces des zones 3 et 4 et des zones 5 et 6 et également au beau milieu de la zone 5, entourant certainement une autre latte de martensite, située principalement en dehors du volume analysé, dont un petit morceau pénètre dans la latte constituant la zone 5.

2. Scénario de la formation de la microstructure observée

Nous proposons dans cette partie un scénario possible expliquant l'apparition des diverses phases rencontrées dans cet échantillon depuis la solidification de ce dernier.

2.1. Austénite résiduelle à l'issue de la trempe

A l'issue de la solidification, la matrice de l'alliage est entièrement austénitique et les seuls précipités présents sont des carbures de niobium. La composition de l'austénite à ce stade est à peu près la composition moyenne de l'alliage. En effet, le matériau étant alors monophasé (si l'on néglige la très faible fraction volumique de carbures de niobium), la seule partition des éléments d'alliage présente est celle due à l'enrichissement des dernières gouttes de liquide entraînant une faible inhomogénéité de la composition le long de l'épaisseur des dendrites. Après un refroidissement lent transformant l'austénite en ferrite, l'alliage subit le traitement d'homogénéisation à environ 1100°C retransformant entièrement la matrice en austénite sous forme cette fois de grains équiaxes. Ce traitement élimine également les inhomogénéités locales de composition dues à la solidification que nous avons mentionnées plus haut. Les seules inhomogénéités de composition encore présentes à la fin de ce traitement sont les enrichissements au joints de grains et celles existant à l'échelle macroscopique. La trempe succédant à ce traitement thermique va transformer quasi-intégralement l'austénite en martensite, seuls quelques joints de grains enrichis en éléments gammagènes, dont la température de début de transformation martensitique M_s est de ce fait abaissée, ne se transformeront pas. Cette austénite résiduelle possède donc à peu près la composition moyenne de l'alliage, bien qu'étant plus pauvre en carbone et niobium, du fait de la précipitation de NbC avant le traitement d'homogénéisation, et plus riche en éléments d'alliage et est située aux joints des anciens grains austénitiques. Cela est bien en accord avec ce que nous avons observé dans l'échantillon de sonde atomique vieilli 2000h à 350°C.

2.2. Précipitation du cuivre dans la matrice martensitique et aux joints de grains et de lattes

Après la trempe suivant le traitement d'homogénéisation, le traitement de précipitation d'environ 5h à 505°C est appliqué au matériau. Il va donc y avoir précipitation du cuivre dans la matrice martensitique quasi-instantanément, comme nous l'avons montré au chapitre V. La désordre régnant aux joints de grains et de lattes et l'éventuelle ségrégation d'éléments d'alliages qui s'y trouve favorise la précipitation à ces interfaces comme le prouve l'observation d'alignements plans de précipités de cuivre dans le volume présenté en Figure A1.1. Cependant, dans l'austénite résiduelle, il n'y a pas précipitation du cuivre, la solubilité de cet élément dans cette phase étant supérieure à 2%at. Des précipités germent et croissent tout de même aux interfaces austénite/martensite, déplaçant ainsi quelque peu l'austénite en cuivre, nickel, manganèse et silicium, composants principaux des précipités et de leurs coquilles.

2.3. Germination puis croissance d'austénite de réversion sur l'austénite résiduelle et sur les interfaces cristallographiques

Dans le même temps, pour des raisons de minimisation de l'énergie libre du matériau, il va y avoir une partition des éléments d'alliage. Elle est régie par la diffusion et va avoir lieu essentiellement dans la martensite, étant donné que cette dernière est d'un point de vue cristallographique très proche de la ferrite et qu'il est bien connu que les coefficients de diffusion sont bien plus importants dans la ferrite que dans l'austénite. Les éléments gammagènes vont donc diffuser dans la martensite vers l'austénite résiduelle et aussi vers les joints d'anciens grains austénitiques et les joints de lattes martensitiques. Une fois l'enrichissement en éléments gammagènes suffisamment important à ces interfaces, il va y avoir germination d'une austénite riche en ces éléments et croissance de cette phase tant que la diffusion des éléments gammagènes vers cette phase nouvellement germée se poursuit. Cela conduisant bien à l'observation d'enchevêtrement de zones de composition différentes comme c'est le cas dans l'échantillon présenté en Figure A1.1. Nous observons bien une fine couche d'austénite de réversion riche en éléments comme le nickel, le manganèse, le carbone, le cobalt et l'azote qui a crue depuis une interface martensite/austénite résiduelle. Nous observons également des enrichissements en nickel comparables, bien que s'étendant sur de moindres épaisseurs, au niveau des alignements plans de précipités de cuivre, dont nous avons déjà dit qu'ils marquent l'emplacement des interfaces cristallographiques.

2.4. Transformation de l'austénite résiduelle en martensite fraîche

A l'issue de ce traitement, la trempe à l'air arrête la coalescence des précipités de cuivre et la croissance de l'austénite de réversion. Il est également possible que l'austénite résiduelle qui a perdu une partie des éléments d'alliage retardant sa transformation en martensite, du fait de la formation de précipités de cuivre et d'austénite de réversion sur ses interfaces, se transforme alors en martensite fraîche. Cela dit, nous ne pouvons pas en apporter la preuve, il faudrait pour confirmer cette hypothèse coupler une technique caractérisant la cristallographie des zones observées aux observations de sonde atomique tomographique nous fournissant l'information sur la composition locale. Par exemple, le couplage de la technique ACOM aux analyses de

sonde atomique tomographique, comme l'ont fait Y. Toji et ses coauteurs pour étudier la partition du carbone entre la martensite et l'austénite d'un acier modèle Fe-C-Si-Mn (Toji *et al.*, 2014), pourrait être utilisé.

Le scénario proposé ici donne une explication probable de l'apparition des divers éléments composants la microstructure complexe observée dans l'échantillon présenté en Figure A1.1, qui est également cohérente avec les résultats obtenus par la technique ACOM pour la localisation et la morphologie de l'austénite et par la technique de diffraction des rayons X pour l'historique de l'austénite résiduelle et de l'austénite de réversion et leurs quantités respectives présentés au chapitre V.

TOJI Y., MATSUDA H., HERBIG M., CHOI P.-P. & RAABE D., 2014, Atomic-scale analysis of carbon partitioning between martensite and austenite by atom probe tomography and correlative transmission electron microscopy, *Acta Mater.*, vol. 65, pages 215-228.

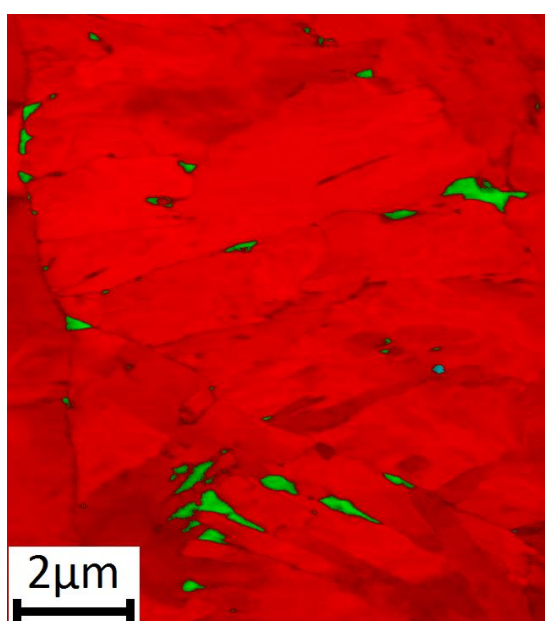
Annexe II : Compilation des relations d'orientations observées par cartographie de phases et d'orientation cristallographique entre austénite et martensite dans le 15-5PH

Cette annexe compile les relations d'orientations mesurées par l'intermédiaire de la technique ACOM sur un échantillon vieilli 5000h à 400°C. Cette compilation prouve que tous les ilots d'austénite observés en Figure All.1 sont en relation d'orientation avec au moins l'une des lattes de martensite adjacente. Ces relations d'orientation sont toutes proches (avec une faible dispersion) des relations classiques de Kurdjumow-Sachs (KS) et de Nishiyama-Wassermann (NW) rappelées ci-dessous. Toutes les figures présentées dans cette annexe, illustrant les relations d'orientation observées, sont du type de la Figure V.5 présentant les figures de pôles selon les axes $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ relatives aux points appartenant à la ligne blanche sur la cartographie d'orientations associée.

$$[111]_{\alpha} \parallel [110]_{\gamma} \quad \text{et} \quad (110)_{\alpha} \parallel (111)_{\gamma} \quad (\text{KS})$$

$$(111)_{\gamma} \parallel (110)_{\alpha} \quad \text{et} \quad [110]_{\gamma} \parallel [100]_{\alpha} \quad (\text{NW})$$

En comparant les deux figures de pôles les plus à gauche, nous pouvons observer qu'un plan (111) de l'austénite, dont la trace sur la figure de pôles de gauche est représentée en rouge, est parallèle à un plan (110) de la martensite, dont la trace est représentée en rouge sur la figure de pôles centrale. La trace d'un plan parallèle à ces deux-là est également représentée en rouge sur la figure de pôles de droite. La comparaison de la figure centrale à celle de gauche et celle de droite nous indique si la deuxième condition des relations KS et/ou NW, respectivement, sont remplies.



- Martensite
- Austénite
- Carbure de niobium

Figure All.1: Cartographie de phases de l'échantillon vieilli 5000h à 400°C analysé par ACOM dont les relations d'orientation sont décrites dans cette annexe. Chaque couleur correspond à une phase (et le dégradé de gris indique le niveau de fiabilité de l'indexation du cliché de diffraction (blanc = bonne fiabilité, noir = mauvaise fiabilité)).

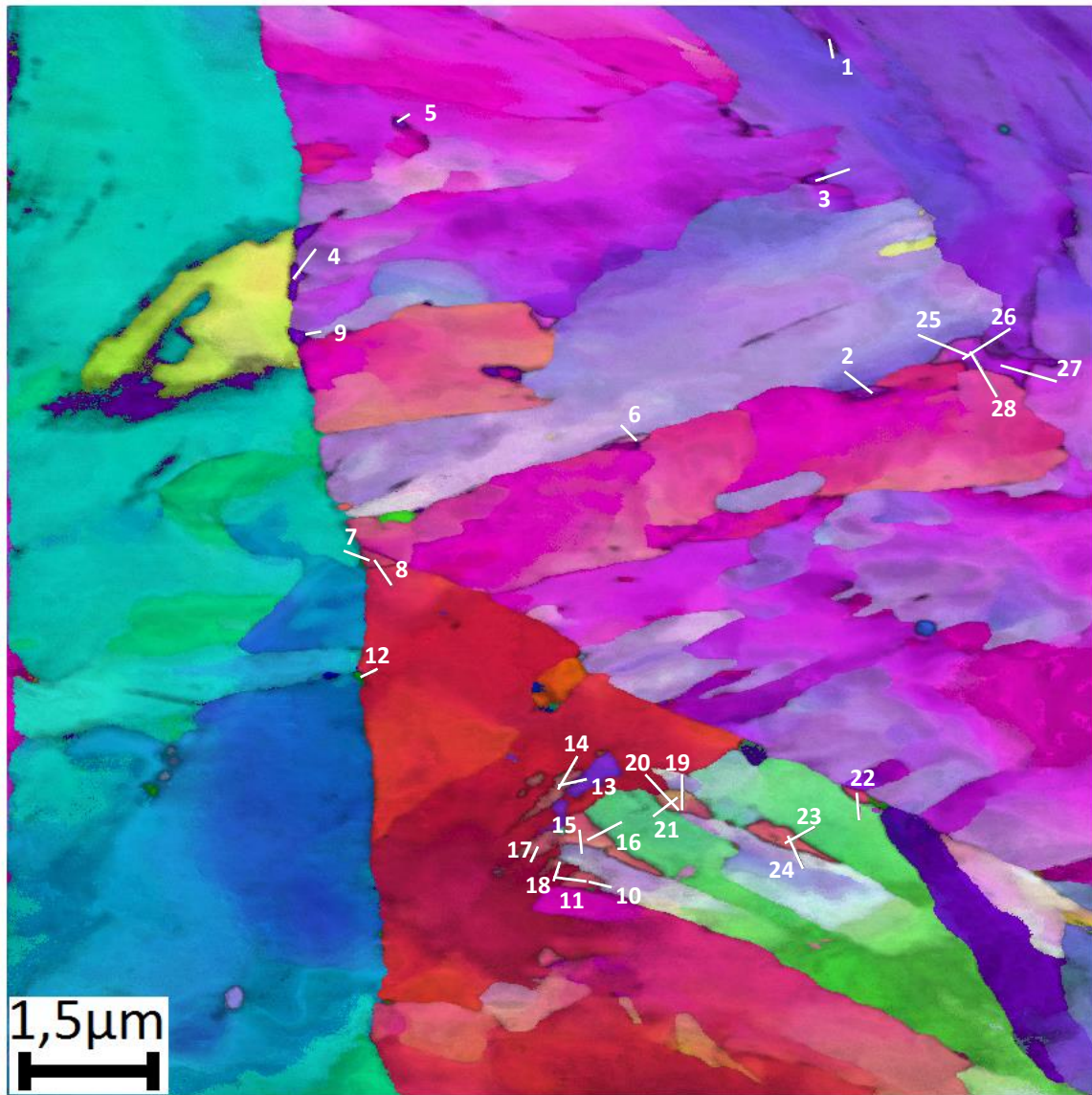


Figure All.2: Représentation des lignes traversant les interfaces austénite/martensite (lignes blanches) selon lesquelles nous avons déterminé les figures de pôles présentées dans les figures qui suivent.

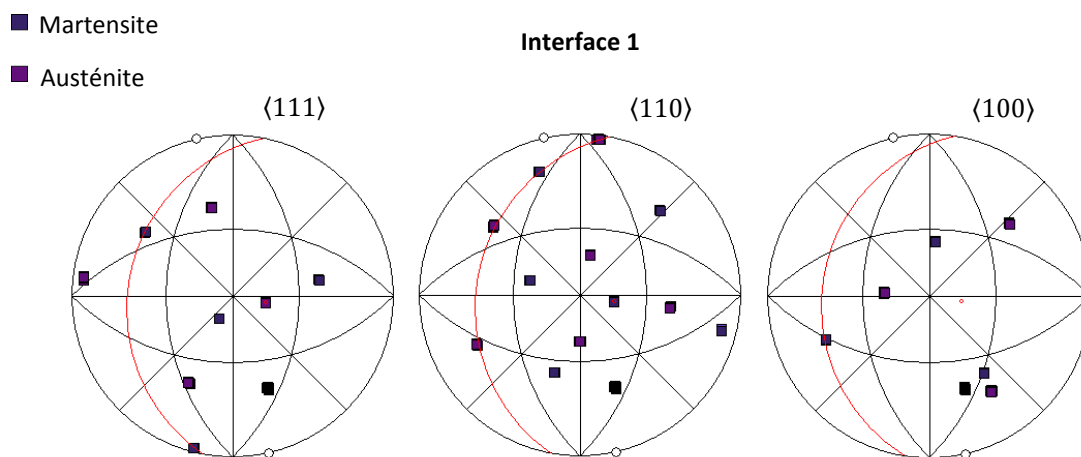


Figure All.3: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure All.2)

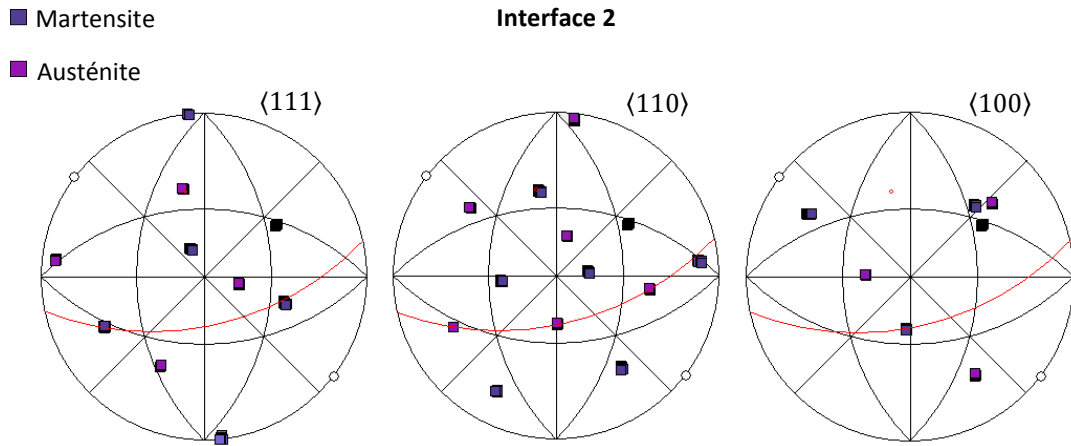


Figure All.4: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure All.2)

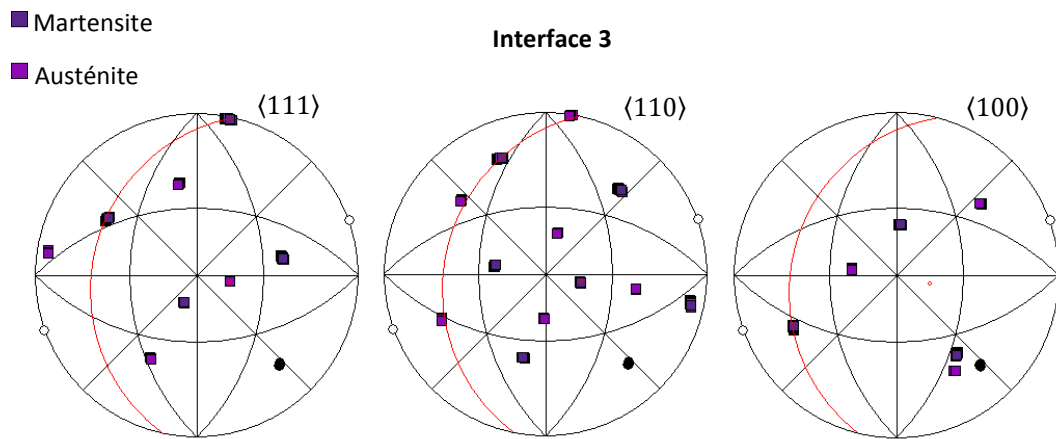


Figure All.5: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure All.2)

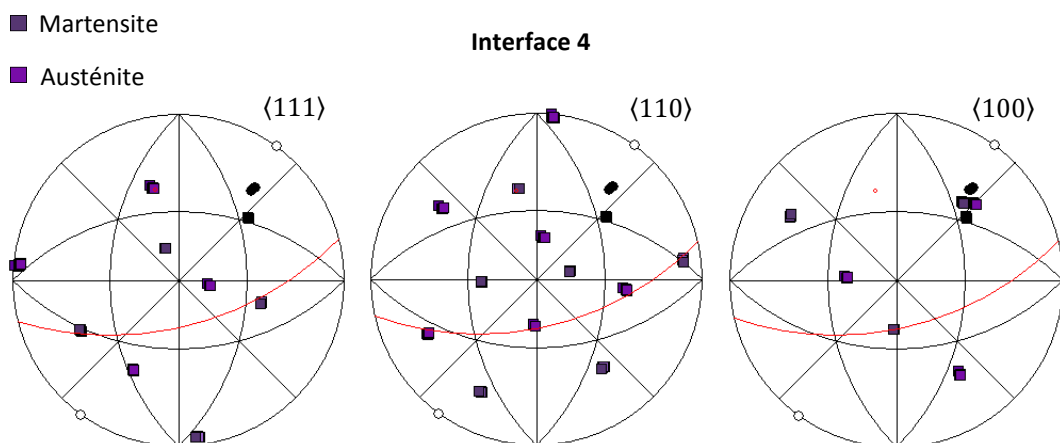


Figure All.6: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure All.2)

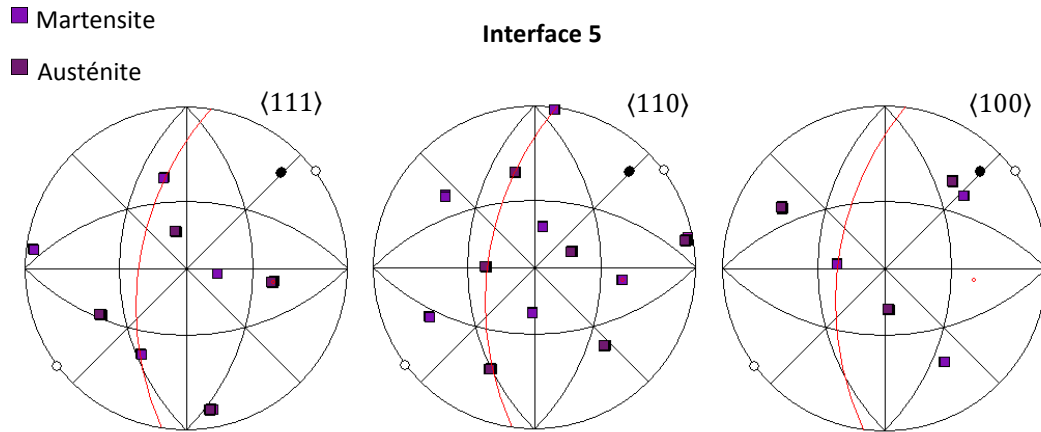


Figure AII.7: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

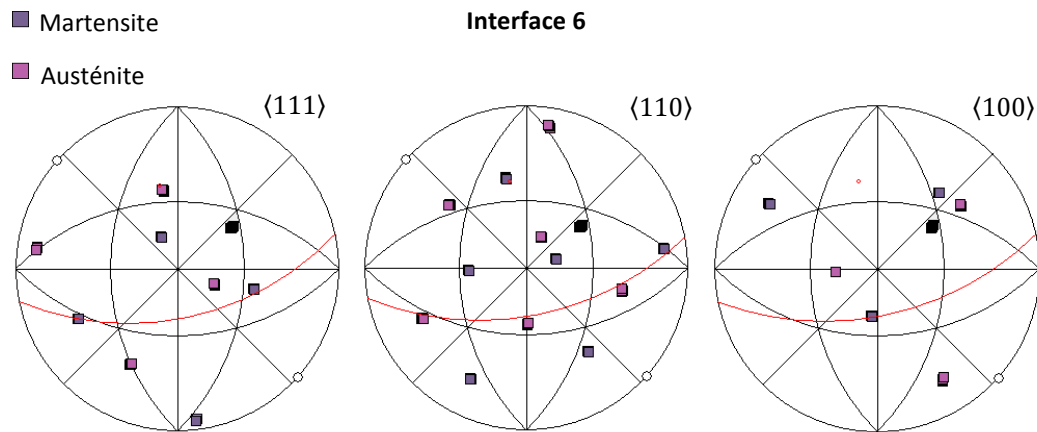


Figure AII.8: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

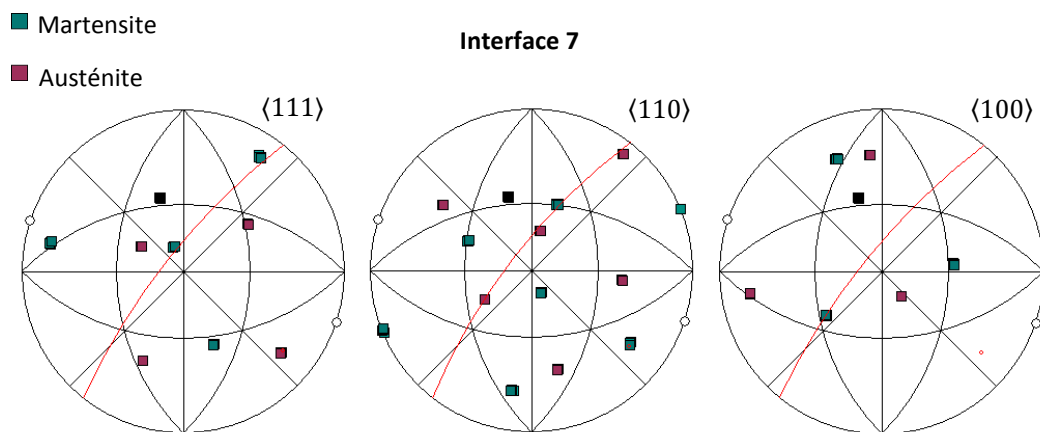


Figure AII.9: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

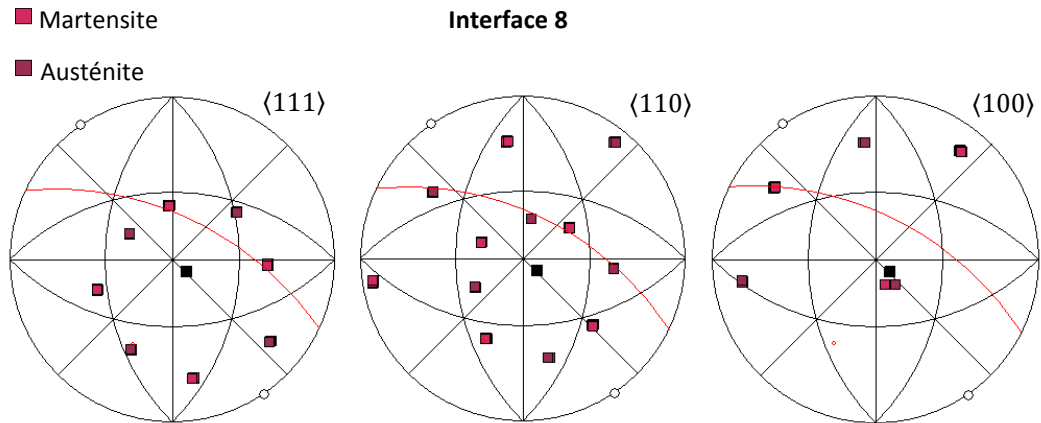


Figure AII.10: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

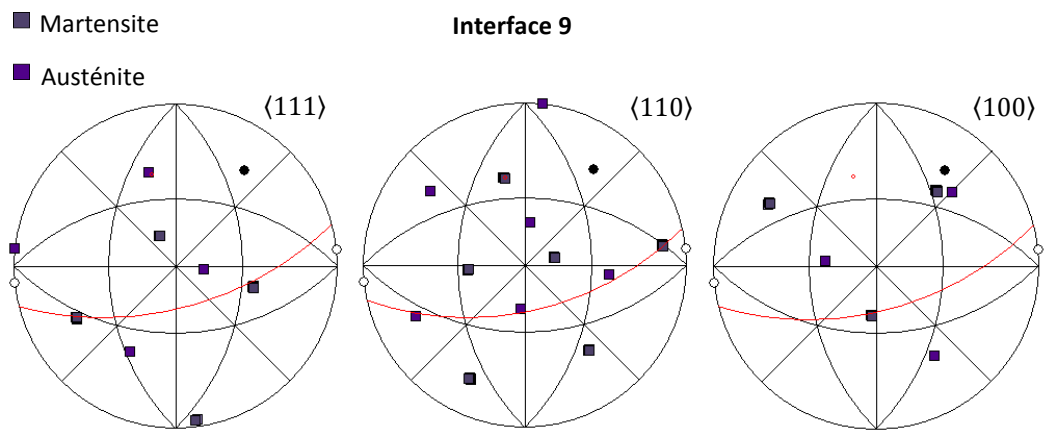


Figure AII.11: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

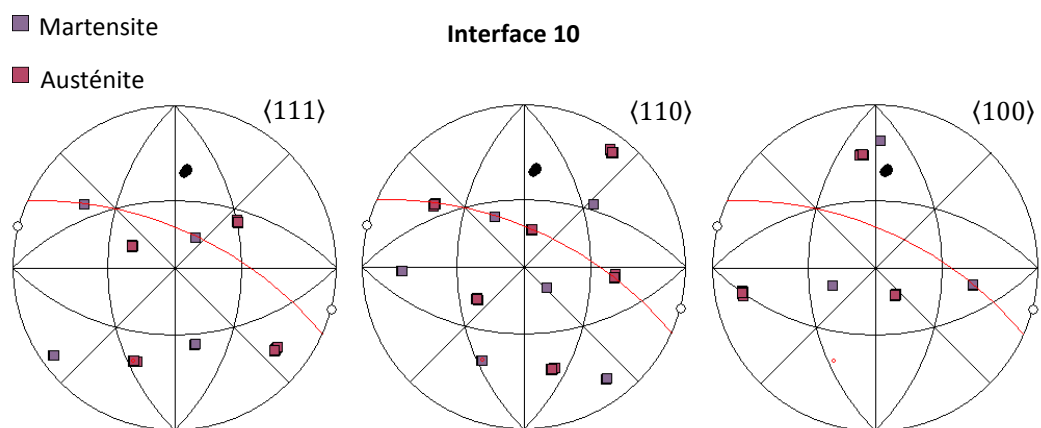


Figure AII.12: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

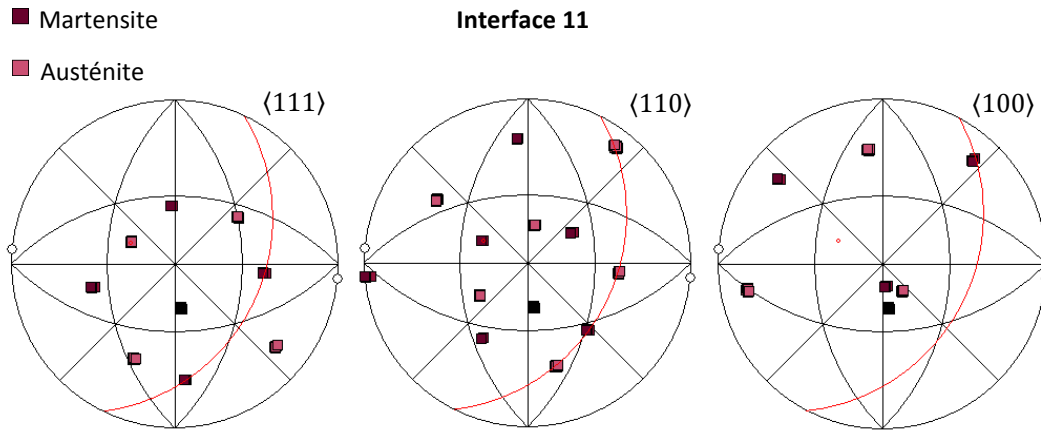


Figure All.13: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure All.2)

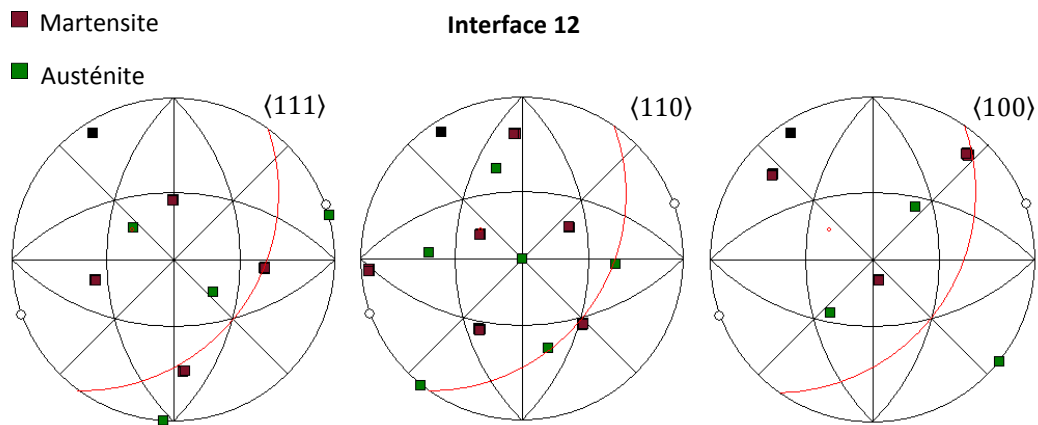


Figure All.14: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure All.2)

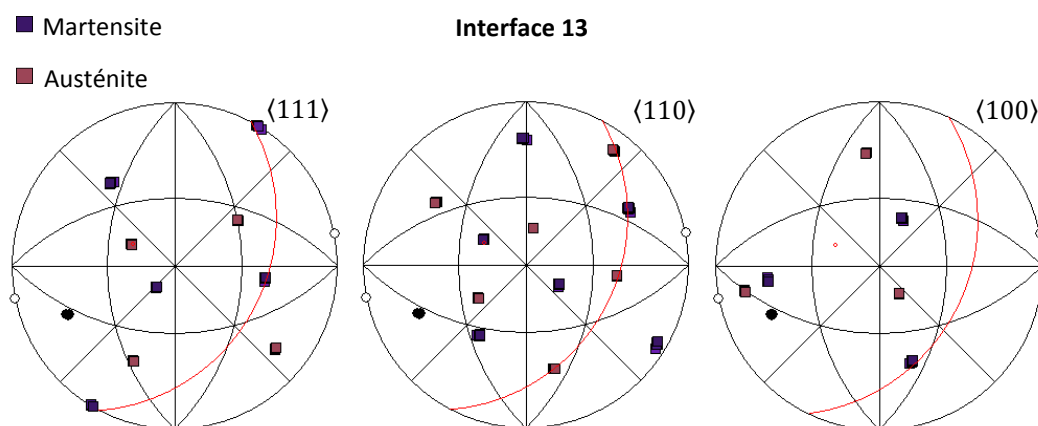


Figure All.15: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure All.2)

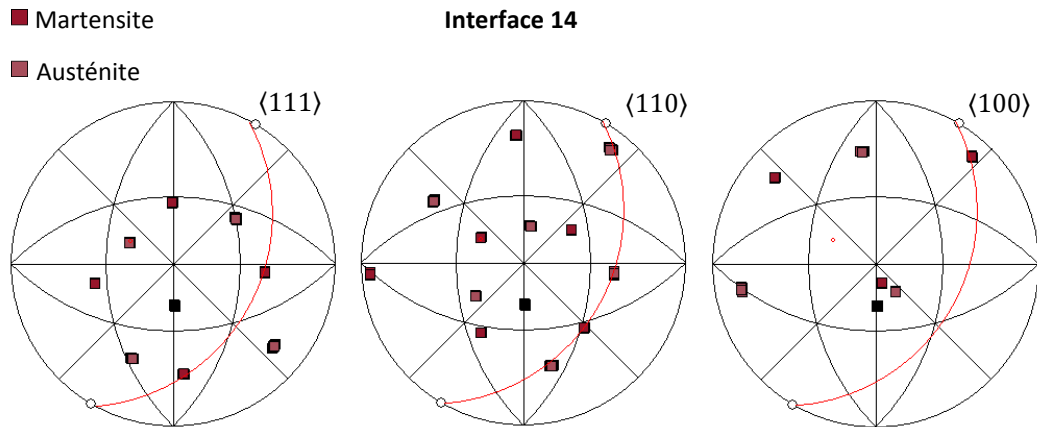


Figure AII.16: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

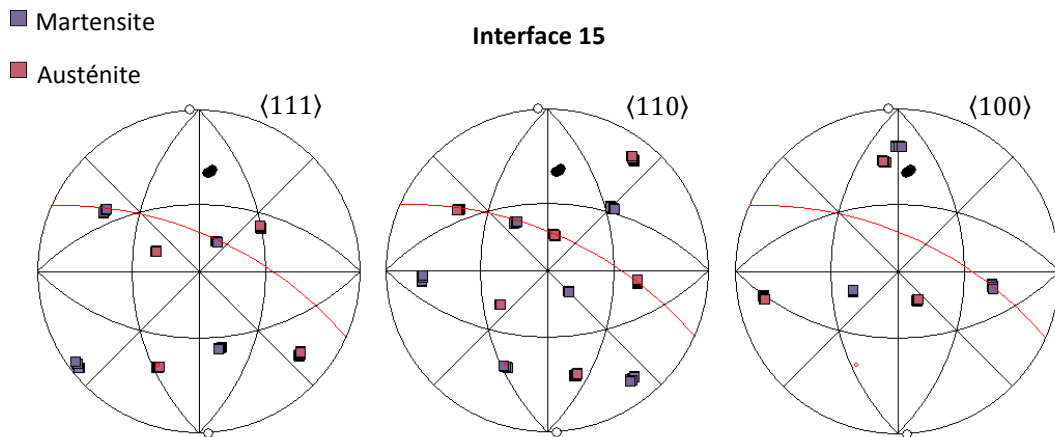


Figure AII.17: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

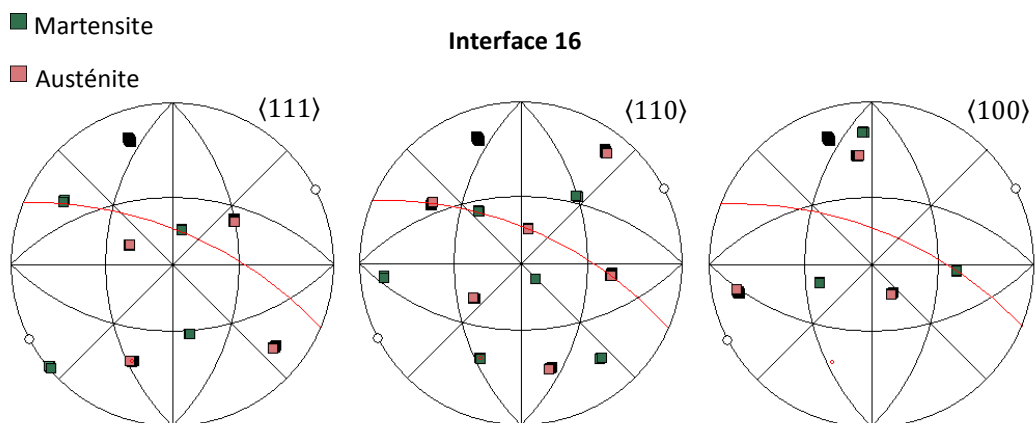


Figure AII.18: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

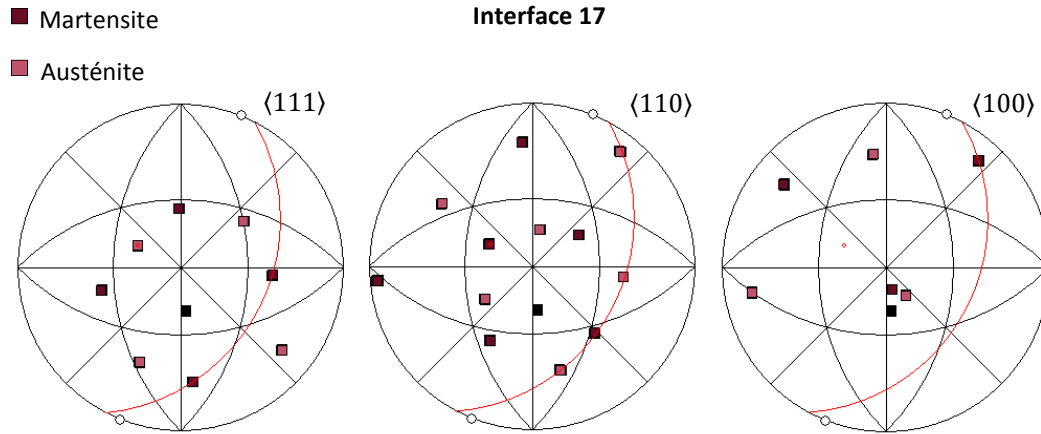


Figure AII.19: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

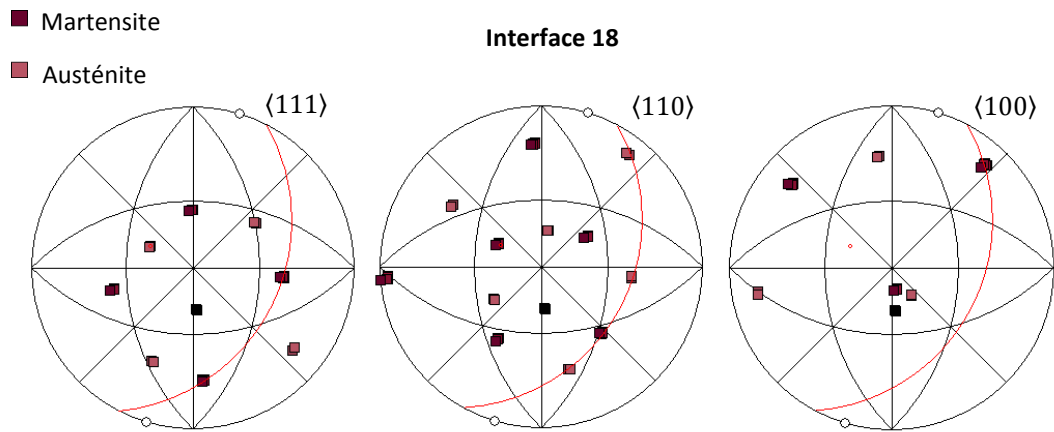


Figure AII.20: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

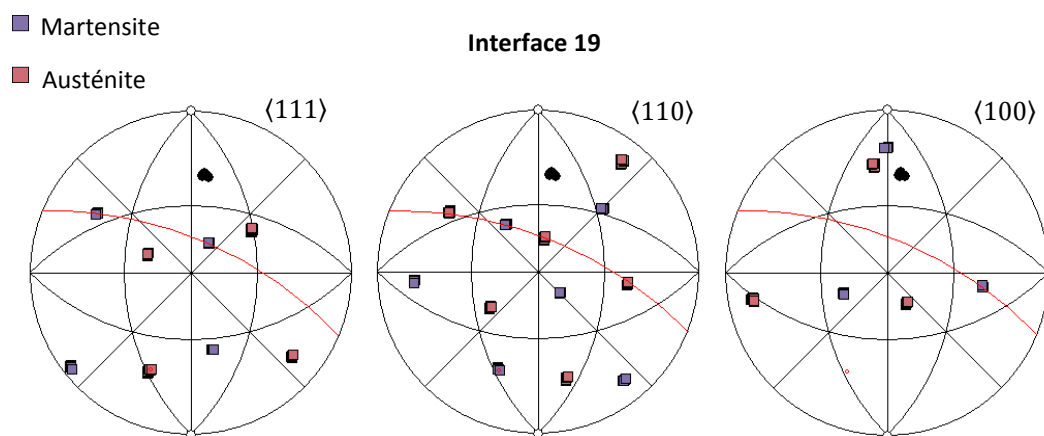


Figure AII.21: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

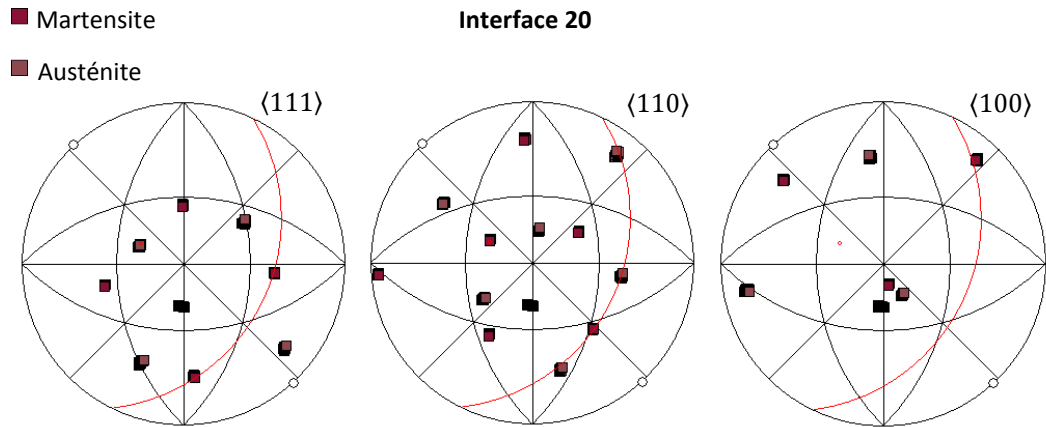


Figure AII.22: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

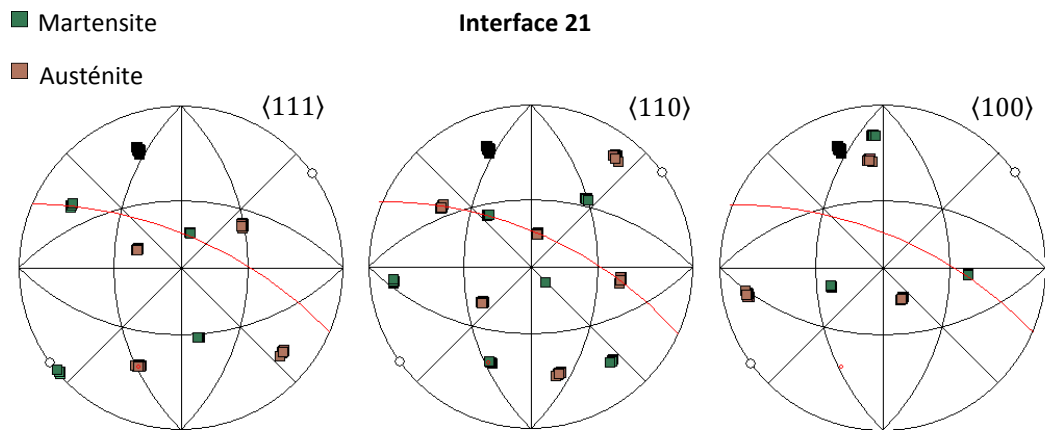


Figure AII.23: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

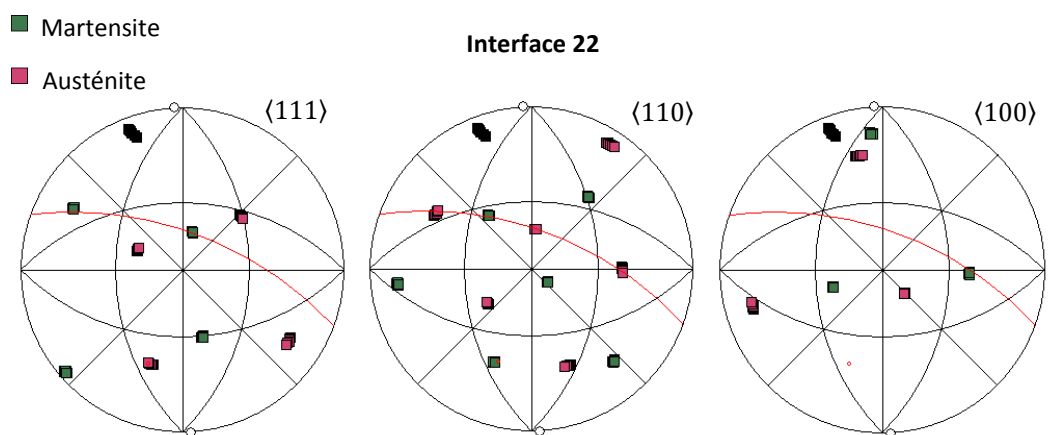


Figure AII.24: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

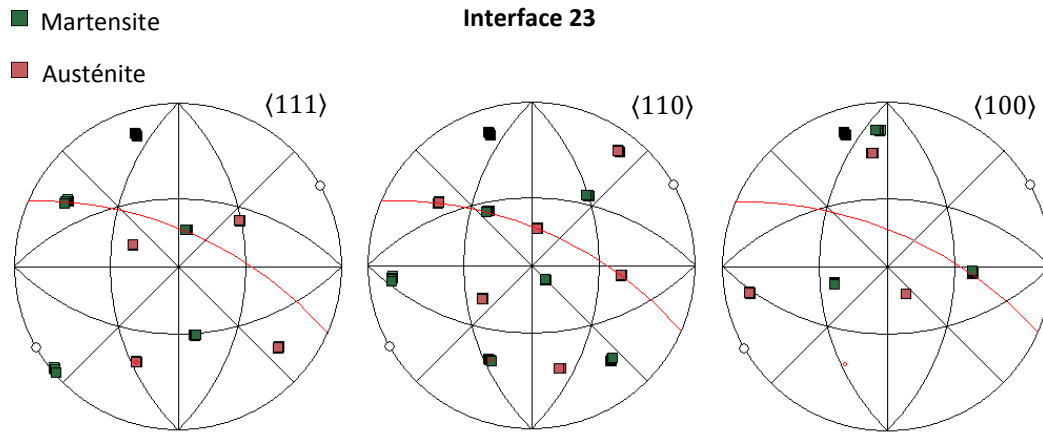


Figure AII.25: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

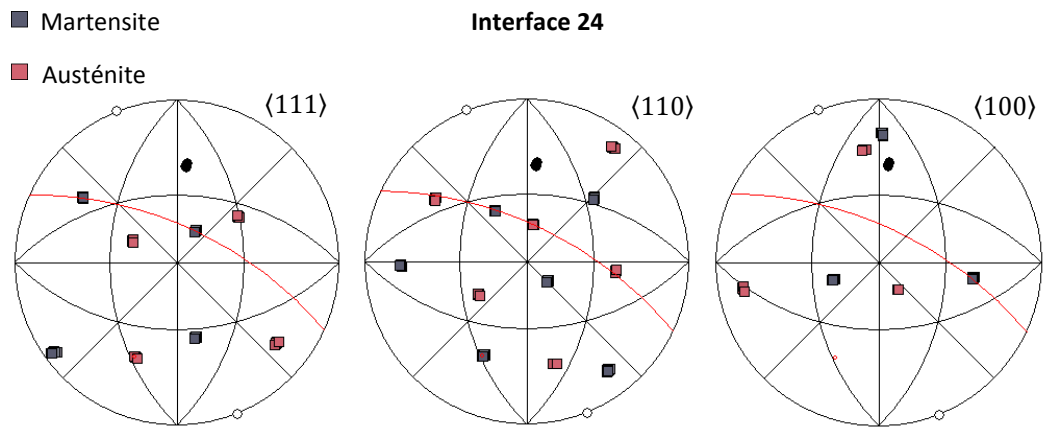


Figure AII.26: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

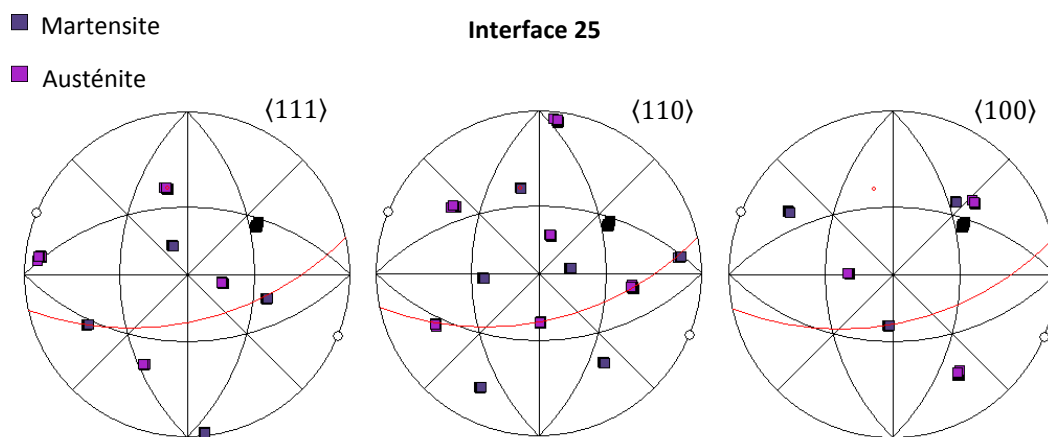


Figure AII.27: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

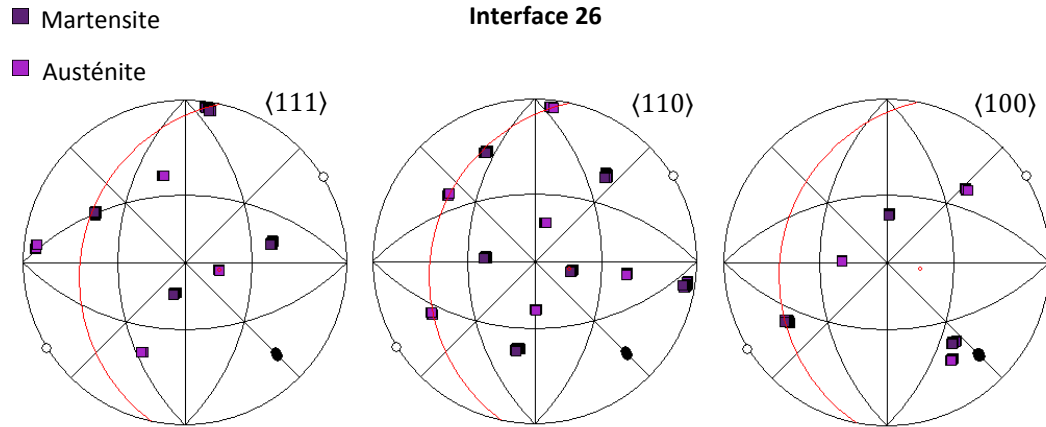


Figure AII.28: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

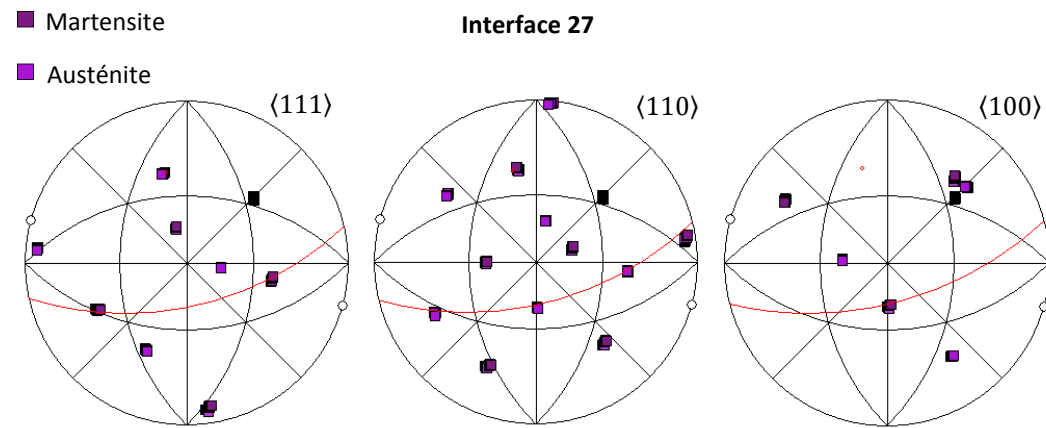


Figure AII.29: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

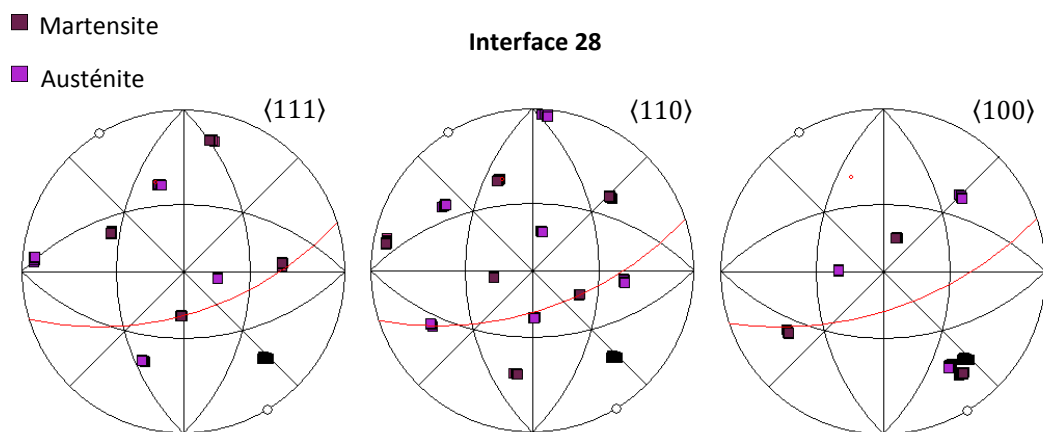


Figure AII.30: Représentation sur des figures de pôles séparées des directions de la martensite et de l'austénite mesurées le long de la ligne blanche représentée sur la cartographie d'orientations cristallographiques (Figure AII.2)

Caractérisation des évolutions microstructurales de l'acier inoxydable martensitique à durcissement structural 15-5PH au cours du vieillissement thermique

Résumé

L'acier inoxydable martensitique durci par précipitation 15-5PH est utilisé dans le domaine de l'aéronautique comme matériau constitutif des pièces liant les réacteurs aux ailes, il est ainsi soumis en utilisation à des températures de l'ordre de 300°C, ce qui entraîne sa fragilisation. Cette fragilisation des aciers inoxydables dans ce domaine de températures est causée par la démixtion du fer et du chrome, principaux constituants de la matrice, par décomposition spinodale. De plus, la microstructure complexe du 15-5PH contient également des précipités de cuivre assurant le durcissement initial de l'alliage, de l'austénite de réversion, connue dans ce type d'aciers pour apporter un regain de ductilité, apparaissant lors du traitement de précipitation du cuivre et de la phase G apparaissant au cours du vieillissement. L'évolution de ces phases pourrait également entraîner une modification des propriétés mécaniques de l'alliage. Pour observer les différentes évolutions de la microstructure nous avons utilisé une combinaison de techniques apportant des informations complémentaires afin d'en obtenir une caractérisation la plus complète possible. Nous avons ainsi pu montrer que les modifications de propriétés sont causées par la décomposition spinodale de la matrice. L'évolution de ses caractéristiques microstructurales a pu être décrite par des lois phénoménologiques, fonctions de la durée et de la température de vieillissement. Nous avons également pu fournir une méthode permettant la mesure indirecte de l'avancée du vieillissement du 15-5PH, validée par les observations microstructurales, ainsi qu'un modèle phénoménologique permettant de prévoir la dureté de l'alliage.

Mots clés : acier martensitique, décomposition spinodale, vieillissement, diffusion aux petits angles, sonde atomique tomographique, calorimétrie différentielle à balayage.

Characterization of microstructural evolutions of the precipitation hardened martensitic stainless steel 15-5PH during long term thermal aging

Abstract

The precipitation hardened martensitic stainless steel grade 15-5PH is used in the airplane industry as constitutive material of parts joining reactors to wings. Due to its application it is subjected to temperatures around 300°C leading to its embrittlement. Stainless steels embrittlement in this temperature range is due to iron-chromium unmixing by spinodal decomposition. In addition, the 15-5PH grade has a complex microstructure comprising copper precipitates responsible for the initial hardening of the alloy, reversed austenite, known in this kind of steels to improve the toughness, which appears during the precipitation thermal treatment and G phase that precipitates during aging. The evolutions of these microstructure components could also lead to some modifications of the material mechanical properties. In order to study the microstructure evolutions we use a combination of characterization techniques aiming at their most complete description. We show that the mechanical properties evolution is controlled by the spinodal decomposition of the matrix whose evolution we are able to depict by simple phenomenological laws. We propose an indirect method for the measurement of aging kinetics of the 15-5PH steel, which we have correlated to direct measurements, and a phenomenological law allowing the prediction of the alloy hardness based on its thermal history.

Keywords : martensitic steel, spinodal decomposition, aging, small angle scattering, atom probe tomography, differential scanning calorimetry.