



**HAL**  
open science

# Influence d'additions de titane/tungstène et de vanadium sur la précipitation de carbures secondaires au sein d'alliages modèles de type HP

Robin Guiz

► **To cite this version:**

Robin Guiz. Influence d'additions de titane/tungstène et de vanadium sur la précipitation de carbures secondaires au sein d'alliages modèles de type HP. Autre. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSEM011 . tel-01665146

**HAL Id: tel-01665146**

**<https://theses.hal.science/tel-01665146>**

Submitted on 15 Dec 2017

**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.



N° d'ordre NNT : 2016 LYSE M011

**THÈSE DE DOCTORAT**  
opérée au sein de  
**l'Ecole des Mines de Saint-Etienne**

**Ecole Doctorale N°488**  
**Sciences, Ingénierie, Santé**

**Spécialité de doctorat :**  
Science et Génie des Matériaux

présentée par

Robin GUIZ

---

Influence d'additions de titane/tungstène et de vanadium sur  
la précipitation de carbures secondaires au sein d'alliages  
modèles de type HP

---

Soutenue à Saint-Etienne, le 2 Juin 2016

Devant le jury composé de :

Rapporteurs :	Brigitte DECAMPS	Dir. de Recherche CNRS, CSNSM, Orsay
	Xavier SAUVAGE	Chargé de Recherche CNRS, GPM, Rouen
Examineurs :	Catherine TASSIN-ARQUES	Maître de conférences, INP, Grenoble
	Abdelkrim REDJAIMIA	Professeur, Institut Jean Lamour, Nancy
Directrice de thèse :	Anna FRACZKIEWICZ	Dir. de Recherche, EMSE, Saint-Etienne

## Spécialités doctorales

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
MECANIQUE ET INGENIERIE  
GENIE DES PROCEDES  
SCIENCES DE LA TERRE  
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

## Responsables :

K. Wolski Directeur de recherche  
S. Drapier, professeur  
F. Gruy, Maître de recherche  
B. Guy, Directeur de recherche  
D. Graillot, Directeur de recherche

## Spécialités doctorales

MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
INFORMATIQUE  
IMAGE, VISION, SIGNAL  
GENIE INDUSTRIEL  
MICROELECTRONIQUE

## Responsables

O. Roustant, Maître-assistant  
O. Boissier, Professeur  
J.C. Pinoli, Professeur  
X. Delorme, Maître assistant  
Ph. Lalevée, Professeur

**EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)**

ABSI	Nabil	CR	Génie industriel	CMP
AUGUSTO	Vincent	CR	Image, Vision, Signal	CIS
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BADEL	Pierre	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BEIGBEDER	Michel	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
BURLAT	Patrick	PR1	Génie Industriel	FAYOL
CHRISTIEN	Frédéric	PR	Science et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DJENIZIAN	Thierry	PR	Science et génie des matériaux	CMP
DOUCE	Sandrine	PR2	Sciences de gestion	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FAVERGEON	Loïc	CR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FOREST	Valérie	MA(MDC)	Génie des Procédés	CIS
FOURNIER	Jacques	Ingénieur chercheur CEA	Microélectronique	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GAVET	Yann	MA(MDC)	Image Vision Signal	CIS
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GONDRAN	Natacha	MA(MDC)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche	Mécanique et ingénierie	CMP
NORTIER	Patrice	PR1		SPIN
OWENS	Rosin	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
PERES	Véronique	MR	Génie des Procédés	SPIN
PICARD	Gauthier	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROBISSON	Bruno	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Génie industriel	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP





# Remerciements

Enfin ! Après ces années de thèse à attendre l'étape des remerciements et à imaginer le soulagement que cela procurerait, je ne me retrouve finalement qu'avec de la nostalgie et une appréhension de quitter Saint-Etienne ! Réticent au début, il faut bien l'avouer, je me suis rapidement mis à l'heure stéphanoise, et ce en grande partie grâce aux nombreuses personnes rencontrées au labo et côtoyées au quotidien.

Je commencerais naturellement par remercier ma directrice de thèse Anna Frackiewicz, qui m'a confié la responsabilité de mener à bien cette thèse et a toujours montré beaucoup d'intérêt pour mes travaux. Je retiendrai son goût pour les microstructures "esthétiques" (avec ces matériaux, nous étions servis...) et son enthousiasme contagieux devant les précipités, en particulier au cours des séances de MET. Pour m'avoir fait bénéficier de tes compétences scientifiques et pour m'avoir secoué quand il le fallait, merci !

Merci aux membres du jury Brigitte Decamps, Catherine Tassin, Abdelkrim Redjaimia et Xavier Sauvage d'avoir accepté d'évaluer mes travaux et pour les discussions lors de la très redoutée séance de questions à l'issue de la soutenance. Mention spéciale à X.Sauvage et C.Tassin pour s'être déplacés malgré le contexte tendu du moment.

Mes remerciements s'adressent ensuite tout naturellement aux personnes ayant pris part de près ou de loin à la réalisation de ce projet. Merci à Claude et à l'atelier, en particulier à Gilles et à Marc, pour l'élaboration des alliages et la confection des échantillons. Un grand merci à Gilles Blanc pour son labo impeccable, ses précieux conseils en métallographie et pour nos nombreuses discussions musique. Merci à Delphine pour les analyses chimiques et surtout la préparation des lames MET. Ta bonne humeur a rendu les longues séances de Ténupol moins pénibles. Merci à Max de m'avoir permis de contribuer à la confection de son "bordel organisé" lors des extractions électrolytiques et à Huguette pour les analyses DRX. Enfin, merci à Maryline et à Sergio pour les nombreux coups de main en microscopie électronique, et aussi pour les cafés improvisés.

Un GRAND merci à tous les collègues thésards et post-doc, en particulier ceux du K4, pour tous les bons moments passés au travail et en dehors (surtout en dehors à vrai dire). Une pensée pour Amélie, Loïc, Aly, Elia, Amèvi, Fred, Ameth, Julia, Alix, Adhish, Michal, Tanguy, Karolina, David, Vincent, Jérèm, Monica, Maxime, Arnaud, Maxym et Olivier. Mention spéciale tout d'abord à Etienne et Regnière,

mes co-bureaux du K4.04 qui me manqueront beaucoup. Merci au premier pour la découverte du parapente et de la slack et au second pour la découverte... de pas grand chose au fond, mais on s'est bien marrés! Merci à Greg et Ernesto pour les soirées foot au bar ou au stade, à Mél et Sam pour les soirées mémorables dans votre appart, à Smagghus pour les sessions coiffure et télé-réalité (Marseillais!), à JG pour les séances d'abdos et enfin à Lisa pour avoir été notre maman gâteau à tous.

Enfin, merci à mes parents, à mon frère et à Laurent pour leur soutien tout au long de cette thèse et pour être descendus assister à ma soutenance, et enfin à Mathilde pour avoir rendu la dernière ligne droite moins pénible.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Etude bibliographique</b>	<b>3</b>
1.1 Les alliages HP : applications et propriétés microstructurales . . . . .	3
1.1.1 Conditions de service des tubes . . . . .	3
1.1.2 Composition chimique des alliages HP . . . . .	4
1.1.3 Phases en présence . . . . .	7
1.1.4 Evolutions microstructurales à haute température . . . . .	15
1.2 Endommagement des tubes de vaporeformage . . . . .	21
1.2.1 Rappel des mécanismes de fluage . . . . .	21
1.2.2 Fissuration au sein de la microstructure . . . . .	25
1.3 Outils numériques de modélisation thermodynamique et cinétique . .	28
1.3.1 Calcul thermodynamique : Equilibre des phases . . . . .	28
1.3.2 Simulation des phénomènes de précipitation à l'état solide . .	30
<b>Objectif de l'étude</b>	<b>37</b>
<b>2 Méthodologie et matériaux</b>	<b>39</b>
2.1 Alliages étudiés et traitements de vieillissement . . . . .	39
2.2 Techniques de caractérisation microstructurale . . . . .	40
2.2.1 Microscopie optique . . . . .	41
2.2.2 Microscopie électronique à balayage . . . . .	41
2.2.3 Microscopie électronique en transmission . . . . .	43
2.2.4 Dissolution électrolytique et diffraction des rayons X . . . . .	44
2.3 Modélisation des évolutions microstructurales . . . . .	45
<b>3 Simulation de la précipitation secondaire : Influence de la composition chimique</b>	<b>47</b>
3.1 Logiciel TC-PRISMA et choix des données d'entrée . . . . .	47
3.1.1 Présentation générale du logiciel . . . . .	47
3.1.2 Choix des données d'entrée . . . . .	48
3.2 Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de précipitation . . .	55
3.2.1 Précipitation dans l'alliage AM1 . . . . .	55
3.2.2 Influence des teneurs en carbone et niobium . . . . .	57
3.2.3 Influence d'autres éléments d'alliage (Ti-W, V) . . . . .	64
3.3 Résumé . . . . .	70



<b>4</b>	<b>Microstructure des alliages modèles à l'état brut de coulée</b>	<b>73</b>
4.1	Validation du procédé d'élaboration des alliages modèles : Comparai- son avec un alliage industriel (AI) . . . . .	73
4.1.1	Structures à l'état brut de coulée . . . . .	74
4.2	Caractérisation des alliages modèles AM2-V et AM3-TiW . . . . .	79
4.2.1	Alliage AM3-TiW . . . . .	79
4.2.2	Alliage AM2-V . . . . .	83
4.3	Résumé . . . . .	87
<b>5</b>	<b>Etude des microstructures vieilles</b>	<b>89</b>
5.1	Précipitation du $M_{23}C_6$ . . . . .	89
5.1.1	Caractéristiques globales de la précipitation dans l'alliage AM1	89
5.1.2	Influence des nouveaux éléments d'alliage . . . . .	96
5.2	Précipitation du NbC . . . . .	108
5.2.1	Caractéristiques de la précipitation . . . . .	108
5.2.2	Composition chimique du carbure NbC . . . . .	112
5.2.3	Taille des précipités . . . . .	115
5.3	Résumé . . . . .	116
	<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>119</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>123</b>

# Introduction

Les alliages HP ont été développés pour des applications à haute température exigeant une résistance accrue au fluage et à l'oxydation. Ils constituent de ce fait un matériau de choix pour l'élaboration des tubes de vaporeformage destinés à la production de dihydrogène dans l'industrie pétrochimique, où ils sont soumis à des températures comprises entre 700 °C et 1000 °C sous des pressions gazeuses pouvant atteindre 5 MPa.

Leur composition chimique, de type Fe – 35%Ni – 25%Cr - 0,5%C avec des additions de niobium, de manganèse et de silicium, a été optimisée de manière à ce que les tubes puissent être utilisés directement dans leur état brut de coulée. En effet, lors de la solidification rapide de l'alliage qu'entraîne le procédé de coulée centrifuge, des grains colonnaires de taille millimétrique croissent dans la direction radiale des tubes. La microstructure ainsi obtenue, constituée d'une matrice austénitique décorée d'un réseau de carbures micrométriques dits "primaires" aux espaces inter-dendritiques, présente une excellente résistance au fluage.

En cours de service, les tubes sont sujets à d'importantes évolutions microstructurales, la principale étant la transformation des carbures primaires, thermodynamiquement instables aux températures considérées. Il en résulte la précipitation fine de carbures secondaires au sein de la matrice, dont l'avancement conditionnera la durée de vie du matériau. En effet, si les précipités constituent dans un premier temps un obstacle efficace aux mécanismes de fluage, leur coalescence mènera à terme à la dégradation rapide des tubes.

Considérant les inconvénients que peuvent représenter les opérations de maintenance en cas d'endommagement des tubes et leur coût de production élevé, il apparaît évident que la prolongation de leur durée de vie représente un intérêt industriel majeur.

Au cours des dernières décennies, la composition des alliages HP a été optimisée de concert avec les paramètres de coulée pour aboutir à une microstructure brute de coulée robuste, permettant aux tubes de vaporeformage d'afficher une espérance de vie supérieure à dix ans en service. La précipitation secondaire n'a en revanche fait l'objet que de peu de recherches, et ce malgré son rôle crucial et avéré vis-à-vis de l'endommagement du matériau.

Nos travaux se sont concentrés sur l'optimisation microstructurale à l'échelle de la précipitation secondaire. Nous avons ainsi étudié la précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC au cours de vieillissements à haute température d'alliages modèles de type HP, coulés au laboratoire. Les effets d'ajouts de certains éléments d'alliage (Ti, W et V) sur les caractéristiques de la précipitation (cinétique, tailles et nombre des précipités...) ont en particulier suscité notre intérêt, dans l'optique d'améliorer les propriétés de résistance de la microstructure.

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres :

Le premier chapitre s'attachera à faire un état de l'art détaillé en ce qui concerne les alliages HP. Après une brève présentation des conditions de service des tubes de vaporeformage, nous nous attarderons sur leurs propriétés microstructurales, leur comportement en service et sur les mécanismes responsables de leur endommagement. Nous présenterons également les outils de modélisation thermodynamique et cinétique permettant de simuler la précipitation dans des systèmes multi-constitués.

Le second chapitre sera consacré à la présentation des alliages étudiés et des techniques et méthodes expérimentales utilisées au cours de nos travaux.

Le chapitre suivant débutera par une présentation succincte du logiciel TC-PRISMA. Nous discuterons ensuite les données d'entrée choisies pour les simulations de la précipitation du  $M_{23}C_6$  et du NbC dans l'austénite. Enfin, et surtout, nous présenterons les résultats de ces simulations et justifieront le choix des compositions chimiques retenues pour l'élaboration de deux nouveaux alliages.

Dans le quatrième chapitre, un alliage modèle sera en premier lieu caractérisé dans son état brut de coulée et comparé à un alliage industriel issu de la coulée centrifuge, afin de valider la capacité de notre procédé d'élaboration à reproduire la même microstructure. Les deux nouveaux alliages seront également caractérisés dans leur état brut de coulée et comparés à l'alliage de composition standard.

Le cinquième et dernier chapitre présentera les résultats de l'étude des microstructures vieilles à haute température, menées au MEB et au MET. La première partie concernera la précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  et la seconde celle du NbC. Nous nous intéresserons particulièrement à l'influence des nouveaux éléments d'alliage sur les caractéristiques de la précipitation.

Enfin, nous discuterons les résultats présentés en amont et apporterons une conclusion à cette étude.

# 1

## Etude bibliographique

### Sommaire

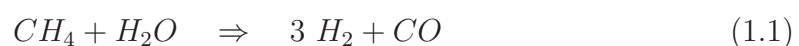
- 1.1 Les alliages HP : applications et propriétés microstructurales
- 1.2 Endommagement des tubes de vaporeformage
- 1.3 Outils numériques de modélisation thermodynamique et cinétique

## 1.1 Les alliages HP : applications et propriétés microstructurales

Les alliages de la famille H - X ont été conçus pour des applications à haute température. Ce sont des matériaux complexes à base de fer, fortement alliés, notamment en nickel (> 20%) et en chrome (~ 25%), de manière à afficher une résistance accrue aux conditions extrêmes dans lesquelles ils sont utilisés. Dans cette dénomination, la seconde lettre (de HA à HX) renseigne sur la composition chimique du matériau et principalement sur la teneur en nickel qui augmente avec l'ordre alphabétique de la classe [1–3]. Les alliages HP, sujets de cette étude, contiennent à peu près 35% de nickel. Ils sont typiquement utilisés pour la conception des fours à pyrolyse et des tubes de vaporeformage et vapocraquage utilisés dans l'industrie pétrochimique.

### 1.1.1 Conditions de service des tubes

Le vaporeformage du méthane est un procédé industriel de synthèse du dihydrogène. A haute température, le méthane réagit avec la vapeur d'eau en présence d'oxyde de nickel pour former un mélange de dihydrogène et de dioxyde de carbone [4] :



En pratique, cette réaction s'effectue à haute température au sein de tubes de reformage sous une pression gazeuse comprise entre 1 et 4 MPa. Ces tubes, dont le diamètre intérieur est typiquement d'une quinzaine de centimètres pour une épaisseur moyenne de 2 cm et une longueur de 10 à 15 m, sont élaborés par coulée centrifuge puis mis en service directement dans leur état brut de coulée. Au sein d'une station de vaporeformage, les tubes sont positionnés à la verticale et la circulation des gaz s'effectue de la partie haute vers la partie basse. La température n'est pas homogène le long des tubes : elle varie entre environ 700 °C et 1000 °C respectivement à l'entrée et à la sortie des gaz [4]. Si leur espérance de vie avoisine 100 000 h en service (environ 11 années), de nombreux cas de rupture prématurée ont été observés. Le type d'endommagement le plus fréquemment rencontré reste la fissuration longitudinale des tubes dans leur partie inférieure, où la température est très élevée (cf. figure 1.1).



**Figure 1.1** – *Fissures longitudinales au niveau de la partie inférieure des tubes de vaporeformage [5].*

De nombreux auteurs ont étudié les microstructures de tubes ayant subi de telles fissurations et ont souvent pu en attribuer la responsabilité aux phénomènes de fluage favorisés par les hautes températures et l'état de contrainte imposés par le procédé de vaporeformage [5–7]. Enfin, notons que les tubes sont soumis à une atmosphère gazeuse fortement oxydante et carburante qui peut également constituer une source d'endommagement des tubes en service [4].

### 1.1.2 Composition chimique des alliages HP

Comme évoqué en amont, les alliages HP sont très fortement alliés en nickel et en chrome avec des additions de carbone et d'autres éléments minoritaires. Ils ont été conçus spécialement en vue d'applications requérant une bonne résistance au fluage et à l'oxydation à haute température. La composition standard de ces alliages est présentée dans le tableau 2.1.

Tableau 1.1 – Composition chimique des alliages HP (% massiques).

	Fe	Ni	Cr	C	Nb	Si	Mn	Mo	P	S
<b>Min</b>	Bal.	33.00	24.00	0.35	0.30	-	-	-	-	-
<b>Max</b>	Bal.	37.00	28.00	0.75	0.60	2.00	2.00	0.50	0.04	0.04

Une forte teneur en **nickel** permet principalement de stabiliser la matrice austénitique  $\gamma$ , plus compacte et donc plus résistante au fluage que la ferrite  $\alpha$ , dans toute la gamme de températures auxquelles les tubes sont soumis. Le nickel permet également de limiter le domaine d'existence de la phase intermétallique  $\sigma$  (FeCr), susceptible de fragiliser l'alliage. La résistance au fluage des tubes est ainsi nettement améliorée [1, 8, 9].

Le rôle du **chrome** est multiple dans les alliages HP. Il assure d'abord une bonne résistance à l'oxydation et à la carburation à haute température par la formation en surface d'une fine couche passive de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [10, 11]. D'autre part, cet élément fortement carburigène participe à la formation d'un réseau de carbures dits "primaires" de type  $\text{M}_7\text{C}_3$  aux espaces inter-dendritiques lors de la solidification des alliages HP. Enfin, lors du vieillissement à haute température, le chrome, très abondant dans la matrice, sera un acteur majoritaire de la précipitation secondaire de la phase  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . En revanche, la forte teneur en chrome de ces alliages peut entraîner l'apparition de la phase  $\sigma$ , dont la fragilité est préjudiciable vis-à-vis de leurs propriétés mécaniques.

D'autres éléments carburigènes tels que le **niobium**, le titane ou le zirconium sont de plus en plus souvent ajoutés en faible quantité (inférieure à 1%) aux alliages HP [2, 12–15]. L'influence du niobium et du titane en particulier a fait l'objet de nombreuses études au cours des quinze dernières années. A l'instar du chrome, leur grande affinité avec le carbone a pour conséquence la précipitation de carbures primaires de type MC aux espaces inter-dendritiques lors de la solidification des tubes de vaporeformage. La microstructure des alliages HP à l'état brut de coulée s'en trouvera alors modifiée : on observera d'une part la présence de deux types de carbures primaires ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et MC) et d'autre part un affinement du réseau inter-dendritique dû à la modification du chemin de solidification [2]. S'il est vrai que le titane peut parfois substituer le niobium au sein des carbures MC, ce n'est cependant qu'en faible proportion; aussi emploierons-nous le terme de carbure NbC tout au long de ce manuscrit. Si ces éléments sont en grande majorité consommés par la précipitation primaire, de faibles quantités subsistent néanmoins au sein de la matrice et précipitent avec le carbone sous forme de NbC secondaire lors du vieillissement des tubes.

Le rôle du **carbone** est étroitement lié à ceux du chrome et du niobium. Présent en faible quantité dans l'alliage, il participe essentiellement à la formation des carbures primaires, et sa solubilité au sein de la matrice austénitique est quasi nulle. A l'instar du chrome et du niobium, le carbone joue un rôle central dans le processus de précipitation secondaire intervenant rapidement lors de la mise en service des tubes.

Le **manganèse** est un élément gammagène qui, comme le nickel, participe à la stabilisation de la phase austénitique. Il est parfois utilisé comme substitut du nickel dans l'optique de réduire le coût de production du matériau, au détriment des propriétés en fluage [12]. Il a été observé qu'une petite partie du manganèse pouvait aussi être contenue dans les carbures primaires [16].

Le **silicium** augmente la résistance à la carburation [14]. En présence de niobium, il peut précipiter sous forme du siliciure  $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ , communément appelé phase G, dont l'effet serait néfaste en terme de résistance au fluage selon certains auteurs, bien que ces conclusions soient encore sujettes à controverse [17–19].

Le rôle principal du **molybdène** est de durcir la solution solide et de faciliter la précipitation des carbures secondaires. Un inconvénient du molybdène est qu'il favorise également l'apparition de phases de Laves fragiles  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  [20].

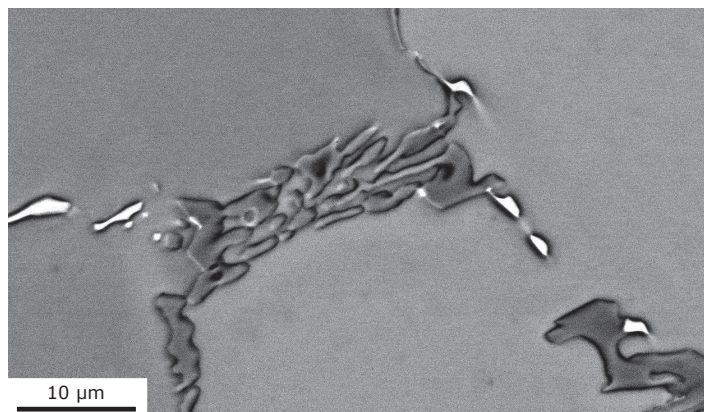
L'effet de micro-additions d'**yttrium** sur la microstructure des tubes a également été étudié. Lors de la solidification, les carbures  $\text{Y}_2\text{C}$  précipitent aux espaces interdendritiques à des températures plus élevées que les carbures primaires de type  $\text{M}_7\text{C}_3$ , constituant ainsi des sites de germination hétérogène pour ces derniers. Il en résulterait une certaine fragmentation du réseau de carbures primaires à l'état brut de coulée, et de ce fait, une résistance accrue aux phénomènes de déformation au cours du fluage [3, 21].

Les alliages HP sont donc des matériaux complexes. Leur composition a été optimisée en termes de résistance au fluage et à l'oxydation à haute température. Lors du vieillissement des tubes à haute température, de nombreuses évolutions microstructurales sont à considérer, impliquant notamment des phénomènes de transformation de phases qui régiront l'espérance de vie des tubes au sein des installations évoquées en amont. Avant de s'atteler par la suite à la description de ces évolutions, nous allons à présent passer en revue les différentes phases an présence au sein des alliages HP.

### 1.1.3 Phases en présence

#### 1.1.3.a Le carbure $M_7C_3$

Les carbures de type  $M_7C_3$  se forment lors de la solidification de l'alliage et sont donc présents à l'état brut de coulée, constituant un réseau continu aux espaces inter-dendritiques au sein de la matrice austénitique. Ces carbures eutectiques présentent une morphologie lamellaire fine ( $\leq 5 \mu\text{m}$ ) et sont riches en chrome, bien que des quantités non-négligeables de fer et de nickel puissent y être incorporées (à hauteur de 5-9% Fe et 1-2%Ni) [2, 10, 16, 18, 22, 23]. Chen *et al.* ont étudié cette phase au sein d'aciers dont la composition s'approche de celle des matériaux considérés et lui ont attribué une structure hexagonale compacte [24]. Cependant, plusieurs études portant sur les alliages HP ont montré que la structure du carbure  $M_7C_3$  est orthorhombique [20, 23, 25]. Dans la gamme de températures auxquelles les tubes sont soumis, le carbure  $M_7C_3$  n'est pas stable thermodynamiquement : il se transforme en  $M_{23}C_6$  en cours de service.



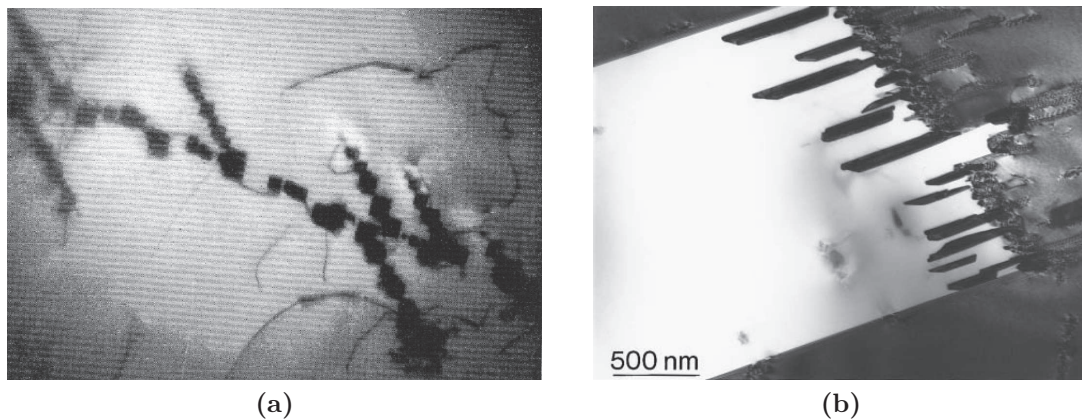
**Figure 1.2** – Carbure primaire de type  $M_7C_3$  (en sombre) au sein d'un alliage HP. Imagerie MEB en contraste des électrons rétrodiffusés [20].

#### 1.1.3.a Le carbure $M_{23}C_6$

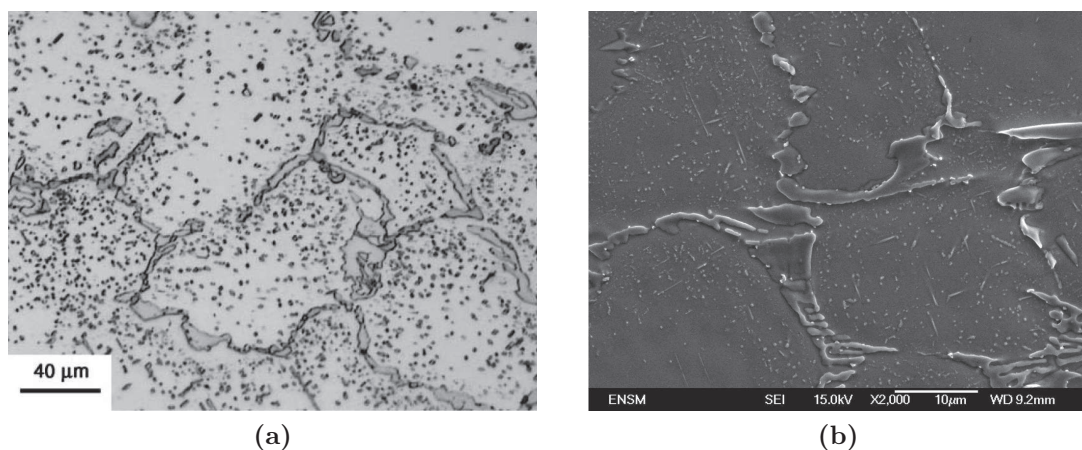
Le carbure  $M_{23}C_6$  n'est pas présent dans les alliages HP standards à l'état brut de coulée. Il apparaît au sein de la microstructure en cours de service suite à la transformation du  $M_7C_3$ . Les carbures secondaires peuvent présenter différentes morphologies : de nombreux auteurs ont observé la cohabitation de fins cuboïdes et de particules aciculaires au sein d'alliages de type HP vieillies à des températures comprises entre 700 et 1050 °C [10, 18, 20, 22]. L'origine de cette différence morphologique est encore sujette à controverse, aucune différence notable de composition n'ayant pu être clairement mise en évidence entre les deux populations de particules.



Maminska [20] a notamment tenté de relier la forme des carbures secondaires au rapport des teneurs en chrome, fer et nickel mesurées par analyse EDX, mais n'a pu en tirer de conclusions probantes. La précipitation du carbure  $M_{23}C_6$  sur les défauts cristallins a été largement observée dans les alliages austénitiques et ferritiques, notamment sur les joints de grains, les joints de macles et les dislocations qui constituent autant de sites énergétiquement favorables à sa germination (cf. figure 1.3). Au sein des alliages HP toutefois, si sa présence est parfois observée sur les dislocations et les joints de grains épargnés par la précipitation primaire, la forte teneur en chrome permet au carbure  $M_{23}C_6$  de précipiter abondamment et de manière plutôt homogène dans la matrice austénitique (cf. figure 1.4).



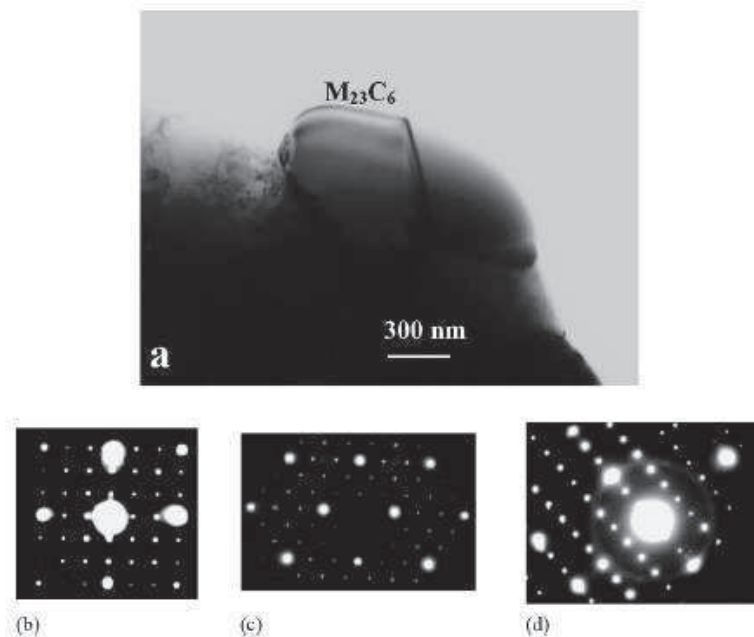
**Figure 1.3** – Précipitation hétérogène du  $M_{23}C_6$  au sein d'aciers austénitiques inoxydables de type 18-10 : (a) cuboïdes sur des lignes de dislocation [26] (b) lattes croissant selon la direction orthogonale à un joint de macle incohérent [27]. Imagerie MET en champ clair.



**Figure 1.4** – Précipitation homogène du  $M_{23}C_6$  au sein des alliages HP : (a) observation au microscope optique d'un alliage HP-Nb vieilli 1000 h à 900°C [13] et (b) observation MEB d'un alliage HP-Nb vieilli 100 h à 900°C. Présence de carbures primaires  $M_7C_3$  en cours de transformation (contraste foncé) et NbC (contraste clair) [20].

La matrice et le carbure  $M_{23}C_6$  présentent tous deux une structure cubique à faces centrées (c.f.c.). De ce fait, les carbures secondaires précipitent dans l'austénite selon des relations d'orientation bien particulières (cf. figure 1.5). Le désaccord paramétrique entre les réseaux atomiques de ces deux phases est relativement faible (1,9%), le paramètre de maille du carbure  $M_{23}C_6$  étant environ trois fois supérieur à celui de l'austénite (respectivement 10,6 et 3,6 Å). Plusieurs auteurs ont en effet observé la présence de dislocations aux interfaces entre les particules cubiques et la matrice [10, 20]. Ces dislocations accommodent la distorsion élastique du réseau cristallin à l'interface entre les deux phases et sont révélatrices de la nature semi-cohérente de cette dernière. Le carbure  $M_{23}C_6$  croît dans une relation "cube en cube" avec l'austénite  $\gamma$  où :

$$[100]_{\gamma} // [100]_{M_{23}C_6} \quad \text{et} \quad \langle 100 \rangle_{\gamma} // \langle 100 \rangle_{M_{23}C_6}$$



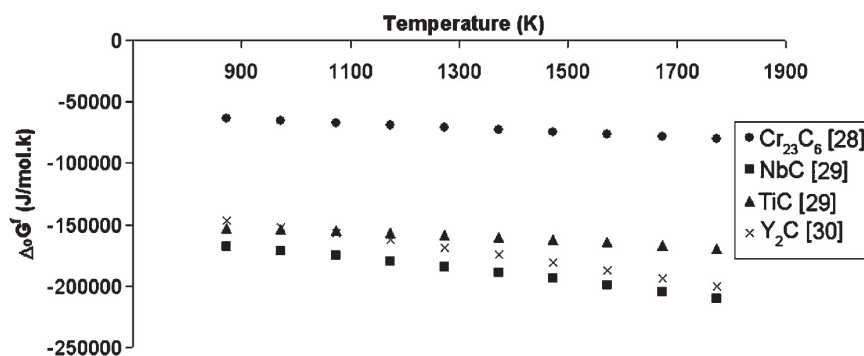
**Figure 1.5** – (a) Carbure secondaire de type  $M_{23}C_6$  et clichés de diffraction MET en conditions d'orientation (b) AZ  $\langle 100 \rangle$  (c) AZ  $\langle 110 \rangle$  (d) AZ  $\langle 112 \rangle$  [24].

Notons enfin qu'au sein d'alliages HP modifiés chimiquement, le carbure  $M_{23}C_6$  peut apparaître à l'étape de solidification, au détriment du carbure  $M_7C_3$ . Ce phénomène est particulièrement observé dans le cas d'alliages contenant des éléments fortement carburigènes tels que le niobium et le titane. Lors du processus de coulée, les carbures primaires de type MC, riches en ces derniers éléments, se formeront à plus haute température que les carbures de chrome. Le rapport C/Cr s'en trouve ainsi amoindri et conduit à la formation de carbures primaires de type  $M_{23}C_6$  [2, 10, 16, 18, 28].

### 1.1.3.c Le carbure NbC

Comme nous l'avons évoqué en amont, le niobium est un élément très fréquemment rencontré dans la composition chimique des alliages HP. Il a été montré que l'addition de niobium a un impact bénéfique vis-à-vis des propriétés de résistance à la déformation en régime de fluage, et donc sur la durée de vie des alliages HP [13, 18, 29]. Ces éléments engendrent des modifications de la microstructure brute de coulée puisqu'ils favorisent la précipitation du carbure NbC préférentiellement à celle du carbure de chrome  $M_7C_3$ .

De nombreux auteurs ont étudié l'influence du niobium sur la microstructure des alliages HP et ont constaté la présence de carbures primaires de type NbC aux joints de grains et aux espaces interdendritiques cohabitant avec les carbures de chrome  $M_7C_3$  [2, 13, 18, 22, 28, 30–33]. Son haut point de fusion et son importante enthalpie libre de formation (cf. figure 1.6) conduisent le NbC à précipiter dans l'austénite avant les autres carbures lors de la solidification de l'alliage [3, 28].

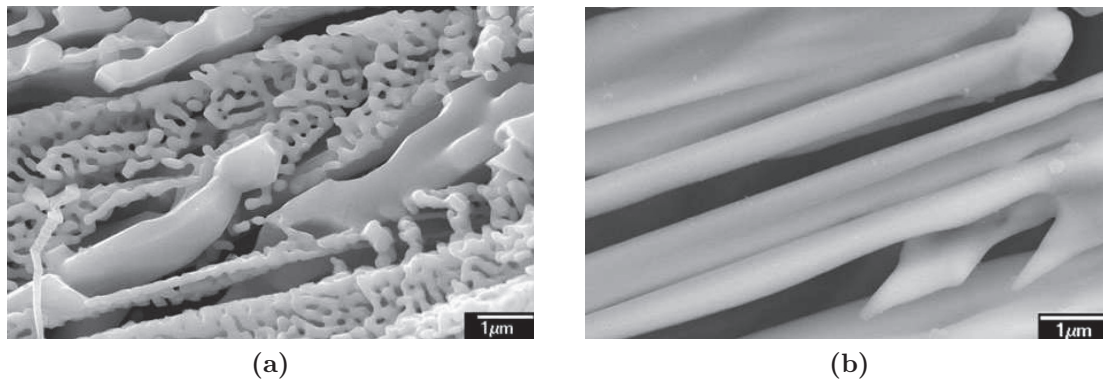


**Figure 1.6** – Diagramme d'enthalpie libre de précipitation de différents carbures en fonction de la température [3].

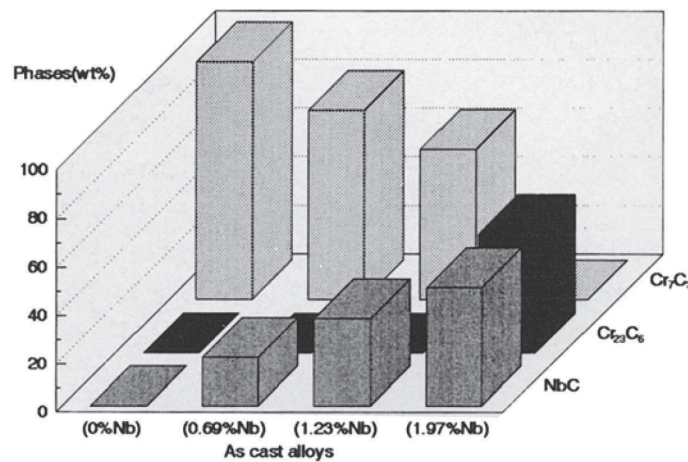
Le NbC présente une morphologie lamellaire plus fine que celle du carbure  $M_7C_3$ . Sa présence conduit à un affinement et à une certaine fragmentation du réseau de carbures primaires. Buchanan et Kral distinguent deux types de morphologie lamellaire pour le NbC, comme le montre la figure 1.7. Selon les auteurs, cette différence tire son origine du mode de germination du carbure de niobium lors de la solidification des alliages HP. Les lamelles de type "plaquettes" se forment ainsi à l'interface austénite/liquide et présentent certaines relations d'orientation avec la matrice. Les lamelles de type "réticulées" se forment quant à elles à plus haute température, au sein de la phase liquide [34].

Par comparaison des microstructures dans les états brut de coulée et vieillis, la coalescence du NbC apparaît bien moins prononcée que celle des carbures de chrome [2, 18, 20, 29, 35]. Il apparaît que la fraction volumique du carbure primaire

NbC augmente de pair avec la teneur en niobium de l'alliage du fait de la grande affinité de celui-ci pour le carbone. Ainsi, une forte teneur en niobium entraîne la formation du  $M_{23}C_6$  au détriment du carbure  $M_7C_3$  lors de la précipitation primaire, le carbone étant moins disponible pour précipiter avec le chrome [10, 18, 22, 29] (cf. figure 1.8).



**Figure 1.7** – (a) Morphologie lamellaire réticulaire et (b) morphologie lamellaire en plaquettes du NbC primaire au sein d'un alliage HP brut de coulée [34].



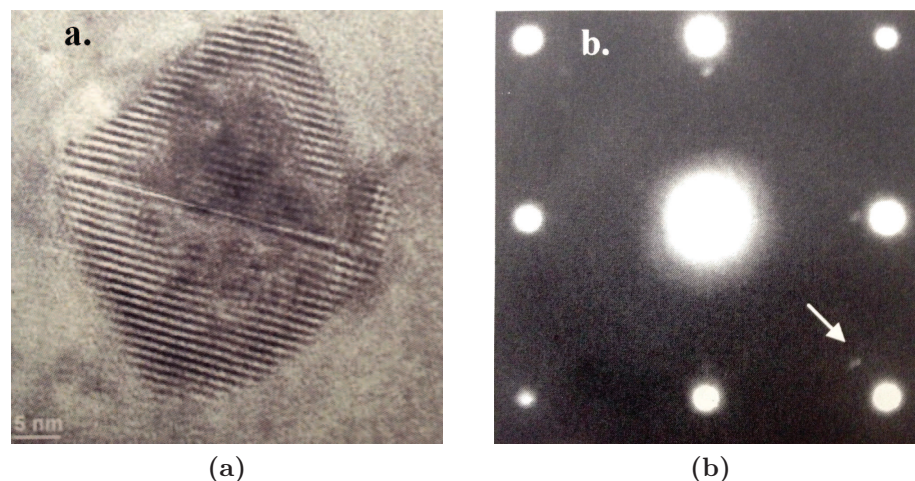
**Figure 1.8** – Diagramme montrant l'influence de la teneur en niobium sur les fractions volumiques des carbures primaires à l'état brut de coulée [18].

Piekarski a constaté l'absence de précipitation secondaire au sein d'alliages HP vieillies à haute température pour des teneurs respectives en niobium et titane de 1,75 % et 0,83 % massiques, le carbone au sein de l'alliage étant entièrement consommé par la précipitation primaire du NbC et du  $M_{23}C_6$  [32]. Pour des alliages contenant des quantités de niobium inférieures à 1% cependant, le phénomène de précipitation secondaire se manifeste après quelques heures de vieillissement à haute température, témoignant ainsi de la présence de la phase  $M_7C_3$  au sein de la microstructure brute de coulée [18, 36].

Dans les conditions de service des tubes, le carbure NbC peut aussi précipiter dans la matrice. D'un point de vue énergétique, il précipite plus facilement que les autres carbures pouvant apparaître dans l'alliage (cf. figure 1.6). De structure c.f.c, il croît dans l'austénite dans des relations d'orientation « cube en cube », à l'instar du carbure  $M_{23}C_6$  :

$$[100]_{\gamma} // [100]_{NbC} \quad \text{et} \quad \langle 100 \rangle_{\gamma} // \langle 100 \rangle_{NbC}$$

La germination du NbC s'effectue principalement sur les dislocations et les joints de macles [20]. En effet, son rayon atomique élevé favorise certainement la ségrégation du niobium ainsi que sa diffusion au niveau des défauts cristallins, notamment sur les dislocations. Ainsi, le carbure NbC constitue un obstacle efficace aux mouvements des dislocations puisqu'il joue un rôle d'ancrage sur celles-ci [17, 20, 37]. Sa croissance étant lente et la majorité du niobium dans les alliages HP étant consommée par les carbures primaires, la précipitation secondaire du NbC est très fine (les particules ne dépassent pas 100 nm) [20, 37, 38]. Wen-Tai, Shim *et al.* ont observé une bien meilleure résistance à la coalescence du NbC par rapport au  $M_{23}C_6$  [39, 40]. Le paramètre de maille du NbC étant significativement supérieur à celui de l'austénite (4,47 Å contre 3,6 Å), les deux réseaux cristallins présentent un désaccord paramétrique important ( $\delta = 21\%$ ). Il est donc peu probable que l'interface entre le carbure et la matrice reste cohérente.



**Figure 1.9** – Précipitation secondaire du NbC dans l'austénite : (a) Imagerie MET haute résolution en champ clair (b) cliché de diffraction de la particule en axe de zone  $\langle 100 \rangle$  [20].

Le carbure NbC est stable aux températures de service considérées. Cependant, pour de longues durées d'exposition à haute température et en présence de silicium et

de nickel, de nombreux travaux reportent sa décomposition en le siliciure  $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ , plus communément appelé phase G [2, 13, 17–19, 24, 28, 32]. Cette dernière étant présumée néfaste à l'encontre des propriétés mécaniques du matériau, des micro-additions de titane sont parfois ajoutées conjointement au niobium dans les alliages HP. En effet, de par son caractère fortement carburigène, cet élément participe à la formation des carbures primaires NbC [21, 32, 41] et certains travaux ont montré son effet inhibiteur vis-à-vis de la formation du siliciure [13, 36].

#### 1.1.3.d La phase G

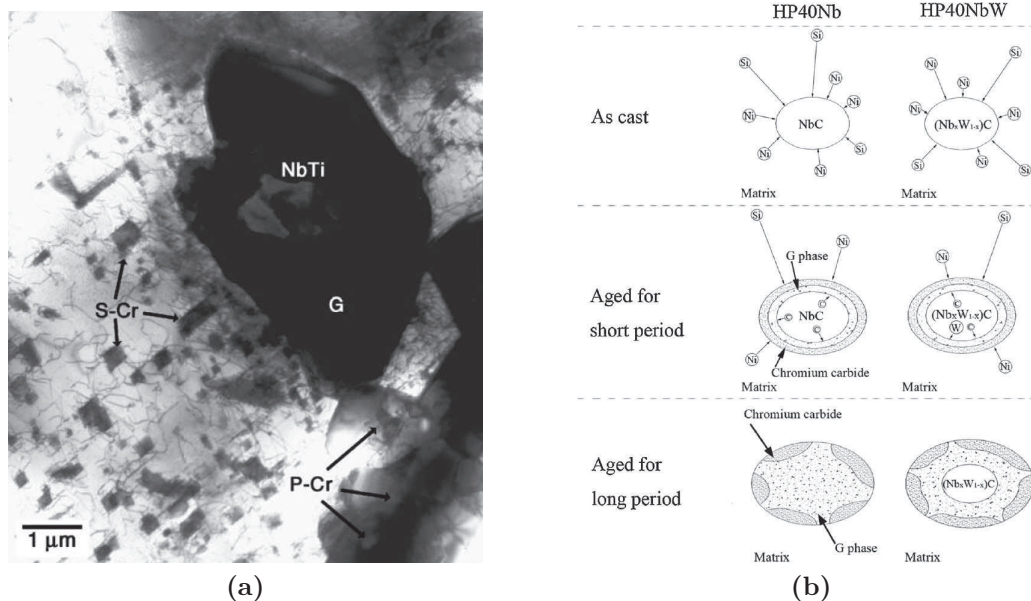
Le siliciure  $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ , ou phase G, est susceptible d'apparaître au sein de la microstructure des alliages HP contenant du niobium. Plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que cette phase n'est pas présente dans les tubes à l'état brut de coulée mais se forme "in situ", après des temps d'exposition longs à haute température. [2, 13, 15, 17–19, 24, 28, 30, 31, 33].

Ecob *et al.* [17] ont observé sa présence au sein d'alliages de type HK (moins riches en nickel et carbone que les alliages HP). Ils la décrivent comme une phase cubique incohérente avec la matrice, ne présentant aucune relation d'orientation avec cette dernière. Les auteurs expliquent que la phase G ne peut se former qu'aux espaces inter-dendritiques et aux joints de grains à partir des carbures primaires NbC qui ne sont pas stables à haute température. La précipitation de la phase G est ainsi fréquemment observée à l'interface entre l'austénite et les carbures secondaires de type  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  aux espaces inter-dendritiques, consécutivement à la dissolution du NbC primaire [2, 18]. Chen *et al.* [24] ont également observé la présence de la phase G au sein d'alliages de composition similaire (Fe - 20%Cr - 30%Ni - 1,5%Nb - 1,3%Si - 0,1%C) après 4 ans de vieillissement à 760 °C. De structure c.f.c. et de paramètre de maille  $a_G = 11,2 \text{ \AA}$ , les relations d'orientation entre la phase G et l'austénite sont de type :

$$[011]_\gamma // [011]_G \quad \text{et} \quad [\bar{1}\bar{1}1]_\gamma // [1\bar{1}1]_G$$

Bien qu'ayant fait l'objet de nombreuses études, les mécanismes de formation de la phase G sont encore mal compris. Plusieurs auteurs s'accordent néanmoins sur le fait que la transformation du NbC primaire en le siliciure est favorisée par la ségrégation du silicium au voisinage des sites de précipitation primaire lors de la solidification. En effet, il apparaît que la phase G se forme à l'interface entre le carbure et la matrice par expulsion du carbone vers cette dernière tandis que le silicium et le nickel, présents en solution solide, diffusent dans le sens opposé [13, 21, 36, 42]. La croissance de la phase G se fait alors lentement vers le coeur du carbure (cf. figure 1.10a).

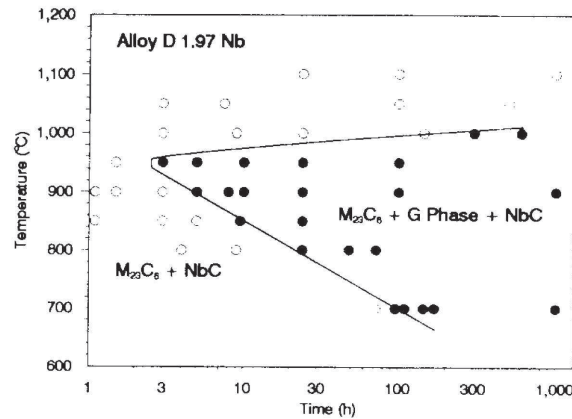
Yan *et al.* ont étudié l'effet d'ajouts de tungstène sur la microstructure des alliages HP. Au cours de la solidification, cet élément ségrège aux espaces inter-dendritiques et est incorporé aux carbures primaires  $M_7C_3$  et NbC [42]. De par son rayon atomique élevé et son insolubilité dans la phase G, le tungstène semble ralentir la formation de celle-ci, sa diffusion vers l'interface matrice/phase G étant relativement lente, ce qu'ont confirmé Alvino *et al.* [36]. Le titane semble jouer un rôle similaire vis-à-vis de la cinétique de formation de la phase G. L'expulsion vers la matrice du carbone et du titane, insolubles dans le siliciure, ralentit la dissolution du carbure NbC et gouverne donc la cinétique de formation de la phase G [13, 19, 36].



**Figure 1.10** – (a) Microstructure d'un alliage HP vieilli 1000 h à 900 °C montrant la transformation incomplète d'un carbure primaire de type NbC en phase G aux côtés de carbures de chrome primaires (P-Cr) et secondaires (S-Cr). Imagerie MET en champ clair [13] (b) Schéma de l'effet du tungstène sur le mécanisme de formation de la phase G au sein d'alliages HP contenant du niobium. [42].

Soares *et al.* ont largement étudié les effets d'ajouts de niobium sur la microstructure des alliages HP [18]. Leurs travaux montrent que la transformation du NbC primaire en la phase G ne provoque aucune modification de la morphologie initiale du carbure. Les auteurs ont également étudié la cinétique de cette transformation dans une gamme de températures comprises entre 700 et 1100 °C au sein d'un alliage HP contenant 1,97% de niobium (cf. figure 1.11). A 700 °C, la transformation du carbure NbC en phase G est mal définie, bien que des traces du siliciure aient été détectées après 100 h de vieillissement. Une augmentation de la température semble tendre à accélérer la cinétique de cette transformation. A 950 °C, la phase G apparaît au bout de quelques heures au sein de l'alliage HP étudié. Au-delà de 1000 °C, le carbure NbC paraît stable puisqu'aucune trace de phase G ne peut être

détectée par les mesures de DRX. Notons enfin que quelle que soit la température, la transformation demeure incomplète puisque le carbure NbC subsiste au bout de 1000 h de vieillissement.

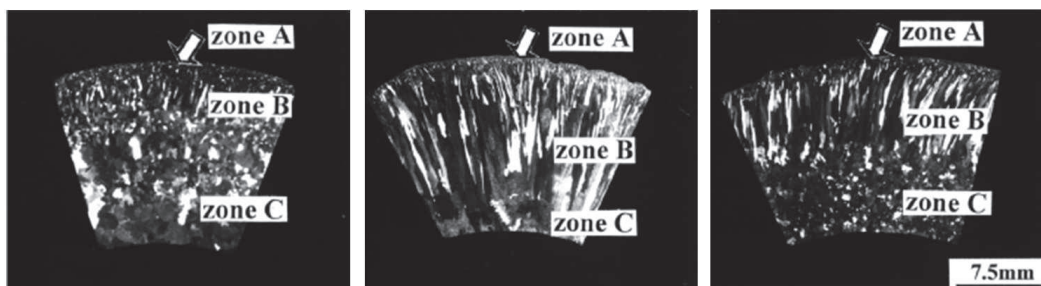


**Figure 1.11** – Mesures de diffraction des rayons X *in-situ* montrant le domaine de stabilité de la phase G en fonction de la température et du temps de vieillissement pour une teneur en niobium de 1,97% [18].

## 1.1.4 Evolutions microstructurales à haute température

### 1.1.4.a Microstructure initiale des tubes

Le procédé de coulée centrifuge par lequel les tubes de vaporeformage sont élaborés leur assure une microstructure initiale optimisée en termes de résistance au fluage. La solidification du métal liquide étant très rapide, la macrostructure des tubes est constituée de grains colonnaires de plusieurs millimètres orientés selon la direction radiale des tubes. Les paramètres de coulée ont un impact fondamental sur la morphologie des grains, comme en atteste la figure 1.12. En particulier, une vitesse de refroidissement élevée favorise la prédominance des grains colonnaires (zone B sur la figure) aux dépens des grains équiaxes (zones A et C). Ces derniers étant moins résistants aux phénomènes de fluage, leur formation cherchera à être évitée.

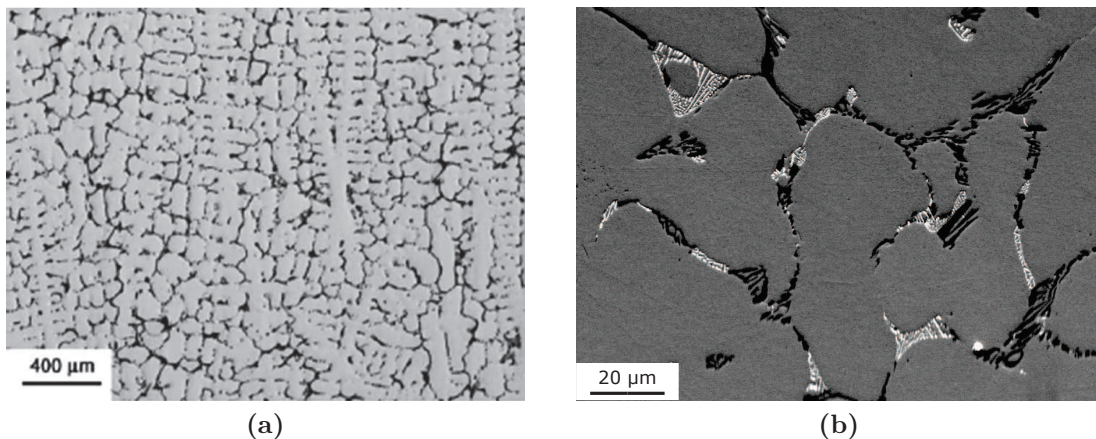


**Figure 1.12** – Macrostructure des tubes de reformage élaborés par coulée centrifuge en (a) moule en graphite (b,c) moule en fonte à refroidissement contrôlé [16].



La microstructure brute de coulée des alliages HP est très hétérogène. Elle est constituée d'une matrice austénitique décorée de carbures métalliques primaires ayant précipité aux espaces inter-dendritiques durant les derniers stades de la solidification. Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.13, ces carbures forment un réseau de "cellules dendritiques" plus ou moins continues et régulières, d'une largeur typique de 40 à 60  $\mu\text{m}$ . A plus fort grandissement, l'imagerie MEB en contraste des électrons rétrodiffusés permet de mettre en évidence deux types de carbures primaires : le carbure  $\text{M}_7\text{C}_3$ , riche en chrome, apparaît en sombre sur la micrographie 1.13 (b) tandis que le carbure  $\text{NbC}$  y apparaît plus clair.

La fraction volumique totale de ces deux phases au sein du matériau est généralement comprise entre 3 et 4%, les carbures de type  $\text{M}_7\text{C}_3$  étant largement majoritaires en raison de l'abondance du chrome. La matrice austénitique  $\gamma$ , de structure c.f.c., est riche en nickel et en chrome. Sa composition chimique est proche de celle de l'alliage, à l'exception des teneurs en chrome, niobium et carbone. Pour des teneurs classiques, comprises entre 0,3 et 0,75% massiques, le carbone va en effet être largement consommé par la précipitation primaire. Sa teneur au sein de l'austénite est donc très faible à l'état brut de coulée.

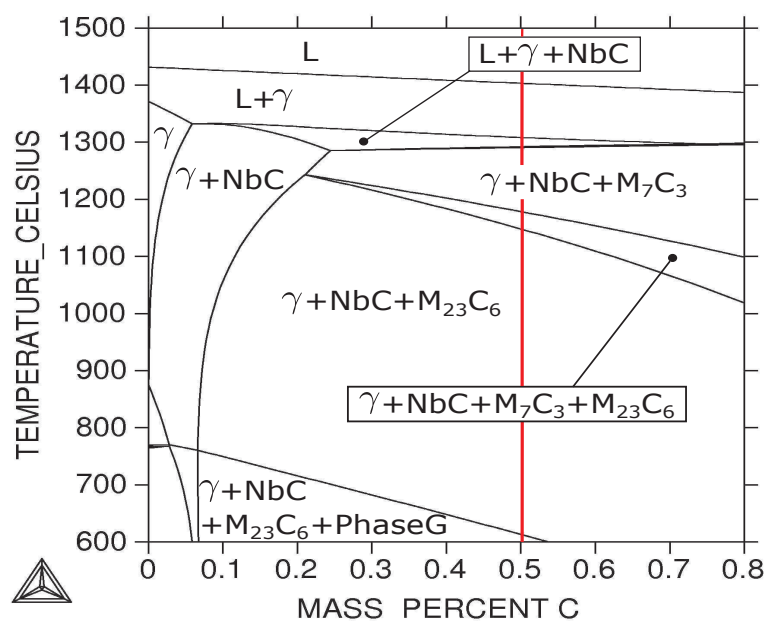


**Figure 1.13** – (a) Observation en microscopie optique montrant un réseau de carbures primaires apparaissant en sombre sur une matrice austénitique claire [13] (b) Imagerie MEB en contraste des électrons rétrodiffusés mettant en évidence les carbures primaires  $\text{M}_7\text{C}_3$  (sombre) et  $\text{NbC}$  (clair) [cette étude].

#### 1.1.4.b Transformation $\text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{M}_{23}\text{C}_6$

Le carbure  $\text{M}_7\text{C}_3$  est instable en-dessous d'environ 1200  $^{\circ}\text{C}$  (cf. figure 1.14). Sa présence au sein de la microstructure des alliages HP est due au refroidissement très rapide engendré par le procédé de coulée centrifuge. Lors de leur exposition à

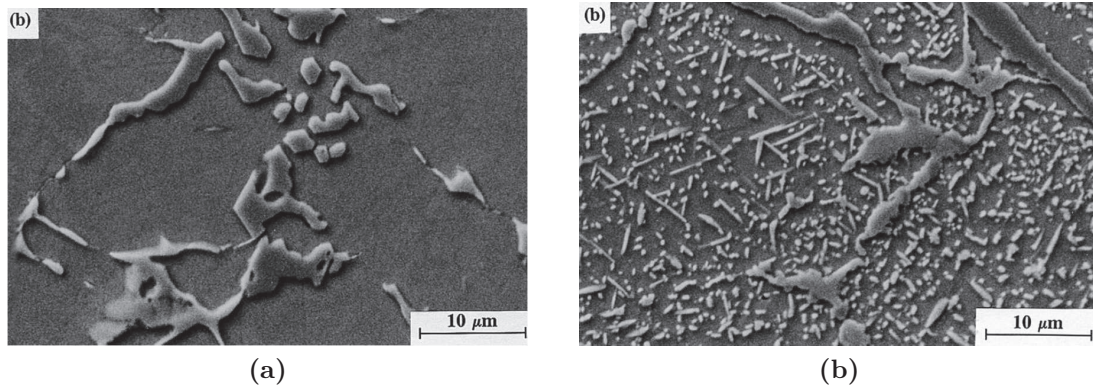
haute température, ces carbures se transforment en  $M_{23}C_6$ . Cette transformation, qui débute dès la mise en service des tubes, a été reportée par de nombreux auteurs [10, 15, 16, 18, 22, 25, 28, 30]. Plusieurs études ont montré que la cinétique de cette transformation était, de manière évidente, fortement dépendante de la température. Ibanez *et al.* ont constaté que seul le carbure  $M_{23}C_6$  subsistait au sein de la microstructure d'un alliage HP vieilli 100 h à 900 °C [22] tandis que Soares *et al.* distinguent encore la présence du carbure  $M_7C_3$  après plus de 1000 h à 700 °C [18].



**Figure 1.14** – Diagramme d'équilibre pseudo-binaire des phases en fonction de la teneur en carbone de l'alliage, calculé via le logiciel Thermo-Calc pour la composition chimique de l'alliage AM1 (alliage HP de composition "standard", cf. chapitre 2).

Cette transformation entraîne le rejet d'une importante quantité de carbone au voisinage des anciens carbures primaires. La matrice austénitique va alors être le siège d'une précipitation secondaire abondante de la phase  $M_{23}C_6$ , riche en chrome (cf. figure 1.15). A l'instar du carbure  $M_7C_3$ , le fer, et en moindre proportion le nickel, participent également à la formation du  $M_{23}C_6$  [10, 18, 25]. S'il est possible que les particules restent cohérentes avec la matrice dans les tous premiers stades de la précipitation, leur croissance s'accompagne du passage à une interface semi-cohérente, des dislocations y apparaissant pour accommoder l'énergie de déformation élastique engendrée par le désaccord paramétrique entre les deux réseaux cristallins.

De par sa finesse et sa densité, la précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  entraîne un renforcement des propriétés mécaniques du matériau. La résistance au fluage par mouvement des dislocations est particulièrement accrue du fait des nombreux obstacles que représentent les précipités secondaires [13, 18–20].



**Figure 1.15** – Précipitation secondaire à proximité des carbures primaires au sein d'un alliage HP : (a) Etat brut de coulée et (b) après 200 h de vieillissement à 750°C [31]. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

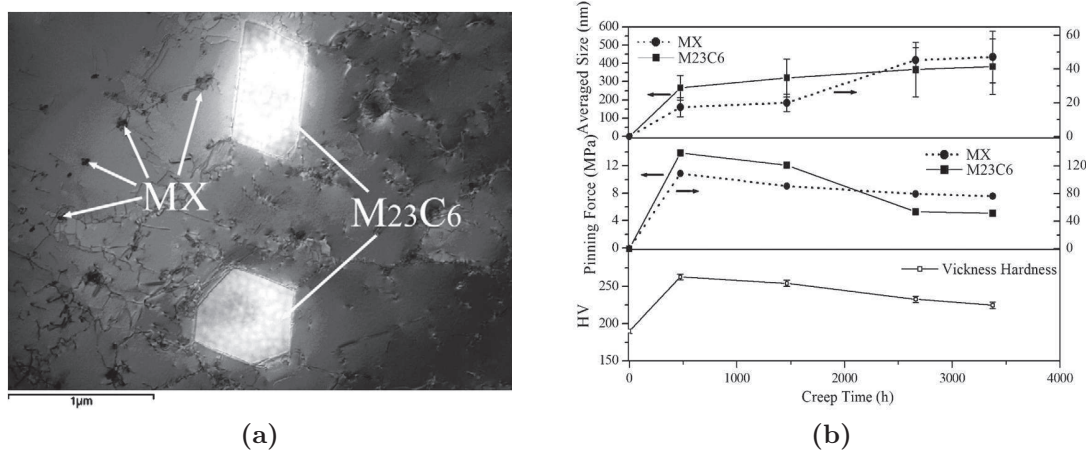
#### 1.1.4.c Instabilité du NbC primaire et précipitation secondaire

A l'instar du  $M_7C_3$ , le carbure primaire NbC affiche une morphologie lamellaire. Au cours de longs maintiens à haute température, ils sont nettement plus stables que les carbures de chrome et sont moins sujets à la coalescence, assurant ainsi leur rôle de barrière au fluage diffusionnel pendant des durées importantes. Néanmoins, et comme nous l'avons déjà abordé lors la partie 1.1.3, après de longs maintiens à haute température, le NbC se décompose lentement en la phase G.

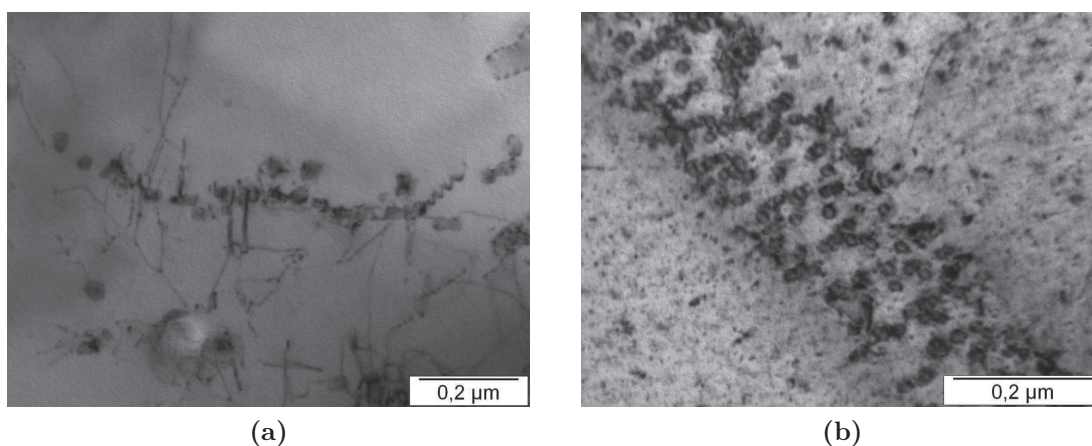
La présence du NbC a été reportée dans des alliages austénitiques de composition proche de celle des alliages HP. Peng *et al.* ont observé la coexistence des carbures  $M_{23}C_6$  et MX (où  $M=Nb, Ti$  et  $X=C, N$ ) au sein d'alliages austénitiques ayant subi des essais de fluage [37]. L'étude de ces carbures a montré leur efficacité en tant qu'éléments renforçants, notamment en raison d'une grande résistance à la coalescence, comme l'avait déjà observé Wen-Tai [39]. La figure 1.16 nous montre l'évolution de la taille des précipités de MX et  $M_{23}C_6$  au cours de différents traitements sous contrainte à haute température. Il est intéressant de noter que les particules du MX sont nettement plus fines que celles du  $M_{23}C_6$ , probablement en raison des faibles teneurs en niobium considérées ainsi qu'à la faible vitesse de diffusion de cet atome dans l'austénite [37]. Ces résultats valident les conclusions de précédents travaux quant à l'effet bénéfique du carbure de niobium sur les propriétés en fluage d'aciers austénitiques [17, 29].

En dehors des travaux d'Ibanez *et al.*, qui ont observé la précipitation du NbC sur des lignes de dislocation au sein d'un alliage HP vieilli pendant 1000 h à 900 °C [22], sa précipitation n'avait été que peu étudiée au sein de ce type de matériau au cours des dernières décennies. Plus récemment, Maminska [20] a montré au cours d'une

étude approfondie de la précipitation secondaire que le NbC précipite en abondance lors du vieillissement des alliages HP contenant du niobium. Les défauts cristallins, et principalement les dislocations, semblent constituer les sites les plus propices à la germination de ce carbure (cf. figure 1.17). L'étude des microstructures vieilles à des températures comprises entre 700 °C et 980 °C a révélé que la précipitation du NbC est la plus abondante à 750 °C. De surcroît, les alliages pré-traités pendant une durée de 100 h à cette température ont affiché la meilleure résistance lors d'essais de fluage accélérés [20]. Sur la base de ces résultats, la précipitation secondaire du NbC apparaît donc comme un facteur déterminant vis-à-vis de la résistance au fluage des alliages HP.



**Figure 1.16** – Précipitation simultanée des phases  $M_{23}C_6$  et MX au sein d'un alliage de type Fe-22Cr-25Ni-Nb-C-N : (a) Microstructure vieillie 3378 h à 700 °C sous une contrainte de 130 MPa. Imagerie MET en champ sombre (b) Effet de la croissance et de la coalescence des carbures  $M_{23}C_6$  et MX sur la dureté durant le processus de fluage [37].

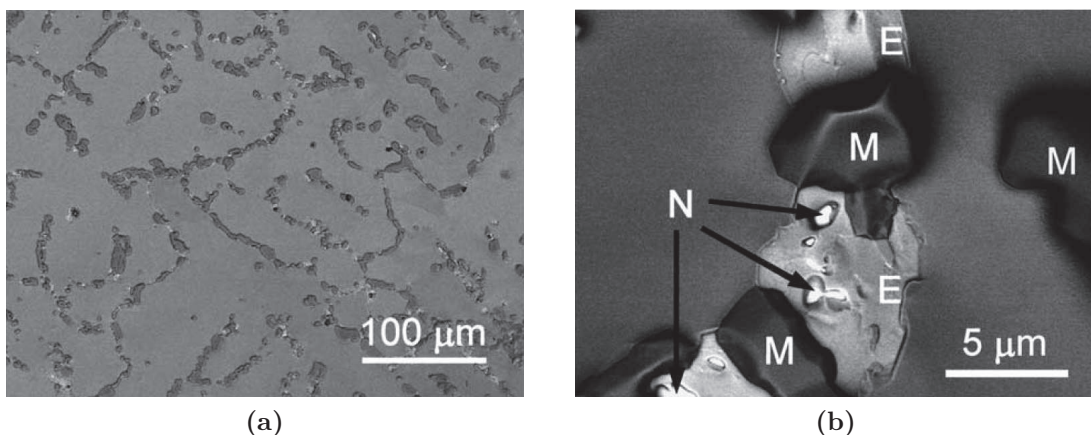


**Figure 1.17** – Précipitation secondaire du NbC au sein d'un alliage HP-0,6%NbTi vieillie pendant 100 h à 750 °C (a) dislocation décorée de carbures NbC et (b) précipitation dense du NbC sur un joint de macles. Imagerie MET en champ clair [20].

#### 1.1.4.d Coalescence des précipités secondaires

Dans les conditions de service des tubes de vaporeformage, la précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  survient après seulement quelques heures de service et atteint rapidement son état d'équilibre : la croissance des précipités ainsi terminée, le régime de coalescence commence dès lors. De nombreux auteurs ont observé la coalescence des carbures secondaires du  $M_{23}C_6$  après de longs maintiens à haute température. Kenik *et al.* [14] ont caractérisé la microstructure d'un tube en alliage HP contenant 1,5% massiques de niobium utilisé industriellement entre 927 et 1066 °C pendant 12 ans sans rupture. Leurs observations mettent tout d'abord en évidence l'absence de précipitation secondaire à proximité des anciens carbures primaires : seuls les sites inter-dendritiques sont décorés de précipités (cf. figure 1.18). L'imagerie en contraste des électrons rétro-diffusés permet de révéler trois phases, dont les compositions ont pu être déterminées par analyse EDX.

La phase M a été assimilée au carbure  $M_{23}C_6$  riche en chrome, contenant aussi du fer et du nickel en moindre mesure. La phase N est le carbure de niobium et la phase E est très probablement la phase G au vu de sa richesse en silicium, nickel et niobium. L'absence de précipitation secondaire a été confirmée par les auteurs grâce à des observations complémentaires au MET. La morphologie des phases présentes aux espaces inter-dendritiques est très différente de celle que présente la microstructure brute de coulée. Initialement fins et de structure lamellaire, la transformation subie par les anciens carbures primaires, mais aussi leur coalescence, les ont rendu plus massifs et globulaires.



**Figure 1.18** – Microstructure d'un alliage HP après service à haute température pendant 12 ans : (a) Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires et (b) contraste des électrons rétro-diffusés [14]. Phase M :  $M_{23}C_6$ , phase E : phase G et phase N : NbC.

La précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  apparaissant dans ces alliages lors des premiers stades du vieillissement n'est donc que la première étape permettant au système d'atteindre son équilibre thermodynamique. Un maintien long à haute température conduira à la croissance et à la coalescence des particules secondaires, de sorte à minimiser les énergies surfaciques entre les différentes phases en présence. Maminska [20] a constaté qu'entre 200 h et 1000 h de vieillissement, une chute de la densité des précipités secondaires du  $M_{23}C_6$  associée à une augmentation de leur taille moyenne étaient à noter, ce qui peut correspondre à un début de coalescence. A terme, nous pourrions assister à la dissolution complète de la précipitation secondaire, le carbone diffusant vers les espaces inter-dendritiques où le  $M_{23}C_6$ , le NbC et la phase G constitueront des "blocs" (cf. figure 1.18) [14, 43]. La résistance du matériau contre les mécanismes de fluage s'en retrouve drastiquement diminuée.

## 1.2 Endommagement des tubes de vaporeformage

### 1.2.1 Rappel des mécanismes de fluage

Le terme de fluage désigne la déformation plastique d'un matériau à haute température sous une sollicitation mécanique inférieure à sa limite d'élasticité. Les mécanismes de déformation du fluage se manifestent généralement à des températures supérieures à  $0,3 T_f$ , où  $T_f$  représente la température de fusion absolue du matériau [44]. Lors de l'application d'une contrainte à une température inférieure à  $0,3 T_f$ , il est raisonnable de ne considérer qu'un comportement élastique/plastique du matériau métallique. Au-dessus de  $0,3 T_f$  par contre, la déformation est de nature viscoplastique et dépend fortement du temps, parmi d'autres paramètres. Un essai de fluage élémentaire consiste en l'application d'une contrainte de traction uni-axiale à une température donnée. On suit alors l'évolution de la déformation de l'éprouvette en fonction du temps jusqu'à sa rupture. La figure 1.19 représente une courbe classique de fluage.

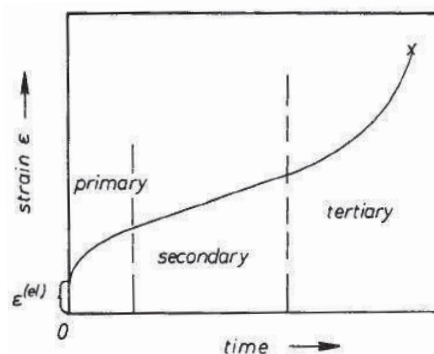


Figure 1.19 – Courbe schématique du phénomène de fluage

Sur cette courbe, on distingue trois domaines :

Le fluage primaire : Dès l'application de la charge, on observe l'apparition d'une déformation initiale, purement élastique la plupart du temps, mais qui peut s'avérer plastique dans certains cas de figure particuliers. La vitesse de déformation est alors maximale et va diminuer avec le temps du fait de l'augmentation de la densité de dislocations : on constate un phénomène d'écrouissage. La densité et la répartition des dislocations tendent vers un équilibre qui dépend de la contrainte appliquée.

Le fluage secondaire (ou stationnaire) : La vitesse de déformation se stabilise et est minimale durant cette étape, les phénomènes de restauration activés par la température et l'écrouissage du matériau se compensant.

Le fluage tertiaire : Au bout d'un certain temps, la vitesse de déformation augmente jusqu'à la rupture de l'éprouvette. La formation de cavités, la fissuration aux interfaces et la précipitation de phases fragiles sont autant de causes responsables de cet endommagement rapide [45].

Le stade de fluage secondaire va conditionner le temps de vie du matériau. C'est en effet durant cette étape que la microstructure va évoluer jusqu'à l'apparition de dégradations importantes qui provoqueront une augmentation de la contrainte effective et l'entrée en régime de fluage tertiaire. L'objectif principal des métallurgistes confrontés à des problèmes de fluage va donc être de retarder au maximum le stade tertiaire par l'optimisation de la microstructure. La déformation étant de nature viscoplastique, elle est fortement dépendante non seulement du temps, mais aussi d'autres paramètres dont l'influence a été étudiée par de nombreux auteurs [46–48], qui ont exprimé la vitesse de déformation  $\dot{\varepsilon}$  lors du fluage secondaire à une échelle macroscopique :

$$\dot{\varepsilon} = f(\sigma, T, \varepsilon, a) \quad (1.4)$$

où  $\sigma$  est la contrainte appliquée,  $T$  la température,  $\varepsilon$  la déformation et  $a$  un paramètre fonction des propriétés du matériau.

A température constante, la vitesse de déformation en fluage secondaire sera toujours fortement dépendante de la contrainte appliquée selon la loi de Norton (1929) :

$$\dot{\varepsilon} = B\sigma^n \quad (1.5)$$

où  $B$  est une constante propre au matériau.

A charge constante, la vitesse de déformation suit le comportement d'une loi d'Arrhenius thermiquement activée :

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \sigma^n \quad (1.6)$$

où  $A$  est une constante de fluage et  $Q$  l'énergie d'activation pour le fluage.

A température constante, l'exposant  $n$  dépendra de la contrainte appliquée au matériau. Ginter *et al.* prévoient une valeur de  $n$  égale à 1 pour de très faibles contraintes [46]. Pour des contraintes croissantes, la valeur de l'exposant augmentera jusqu'à atteindre des valeurs comprises entre 3 et 6 [49]. Plus exactement, la valeur de  $n$  sera fonction du mécanisme de déformation prédominant à l'échelle microscopique. Les mécanismes de déformation en fluage peuvent en effet être regroupés en deux classes principales : le fluage par mouvement des dislocations et le fluage diffusionnel. La déformation se fera préférentiellement selon l'un de ces mécanismes en fonction de la température et de la contrainte [44] (cf.figure 1.20).

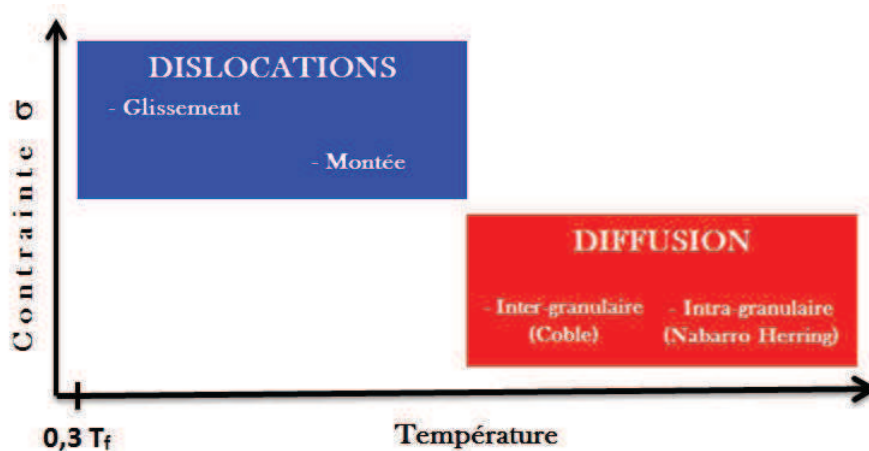


Figure 1.20 – Mécanismes de fluage prédominants en fonction de la température et de la contrainte appliquée.

### 1.2.1.a Fluage par mouvement des dislocations

Le mouvement des dislocations est le mécanisme de déformation prépondérant au sein des matériaux cristallins. Le passage d'un comportement élastique à un comportement plastique est en effet dû au déplacement de ces défauts linéaires au sein du réseau cristallin. Le mouvement des dislocations peut se faire selon deux mécanismes en fonction de la contrainte appliquée et de la température.



Le glissement des dislocations se fait dans les plans atomiques denses du réseau cristallin. Ce mode de déplacement est activé par des contraintes de cisaillement et ne nécessite pas d'activation thermique : il s'agit du mécanisme prédominant pour  $T < 0,3 T_f$ .

Pour des températures supérieures à  $0,3 T_f$ , la diffusion de lacunes sur de courtes distances peut permettre aux dislocations de se déplacer hors de leur plan de glissement, typiquement dans le cas où elles seraient bloquées par des obstacles (atomes de solutés, précipités...). Une fois libres, les dislocations peuvent continuer leur glissement, jusqu'à ce qu'elle rencontre un nouvel obstacle. Ce mécanisme, appelé "montée des dislocations", est favorisé par l'application de contraintes normales.

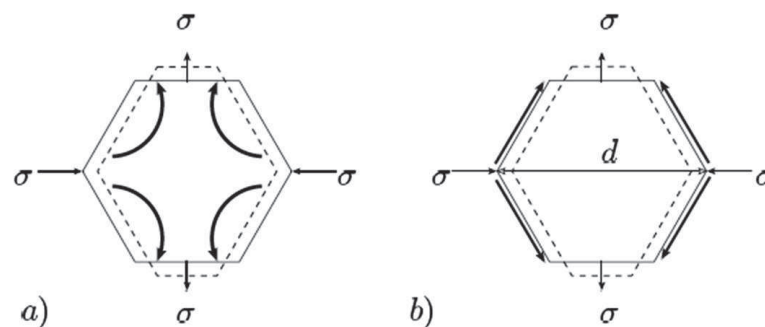
Kassner et Pérez-Prado [45] ont formulé l'expression de la vitesse de déformation en fluage par mouvement des dislocations selon le modèle suivant :

$$\dot{\epsilon} = \frac{Db \sigma^3}{kTG^2} \quad (1.7)$$

où  $\sigma$  est la contrainte appliquée,  $D$  le coefficient d'autodiffusion,  $b$  le vecteur de Burgers,  $k$  la constante de Boltzmann,  $G$  le module de cisaillement du matériau et  $T$  la température.

### 1.2.1.b Fluage diffusionnel

Quand la température dépasse typiquement  $0,5 T_f$ , la diffusion devient très intense pour que le transport d'atomes et de lacunes puisse se faire de plus longues distances. Cette diffusion peut se faire de manière inter-granulaire (on parlera alors de fluage de Coble) ou intra-granulaire (mécanisme de Nabarro-Herring). Les lacunes migrent des joints de grains en traction vers les joints de grains en compression alors que les atomes suivent le chemin inverse : ces deux flux s'équilibrent pour assurer une conservation de la matière au sein du grain en déformation. Il en résulte un allongement des grains sollicités en traction. La figure 1.21 illustre ce mécanisme.



**Figure 1.21** – Schématisation des mécanismes de fluage diffusionnel : (a) diffusion intra-granulaire (Nabarro-Herring) (b) diffusion aux joints de grains (Coble).

Le fluage diffusionnel de Coble est le mécanisme prédominant pour des températures intermédiaires (entre  $0,5$  et  $0,8 T_f$ ) et une faible taille de grains. A l'inverse, le mécanisme de Nabarro-Herring prévaut pour des températures supérieures à  $0,8 T_f$  et une taille de grains élevée. L'expression des vitesses de déformation traduit la prédominance d'un mécanisme ou de l'autre et leur dépendance vis-à-vis de la température et des paramètres microstructuraux [44] :

$$\dot{\epsilon}_{Co} = \alpha_b \frac{\delta D_b \Omega \sigma}{kT d^3} \quad \dot{\epsilon}_{NH} = \alpha_v \frac{D_v \Omega \sigma}{kT d^2} \quad (1.8)$$

où  $\sigma$  est la contrainte appliquée,  $\delta D_b$  le coefficient d'autodiffusion aux joints de grains,  $D_v$  le coefficient d'autodiffusion dans le volume,  $k$  la constante de Boltzmann,  $\Omega$  le volume atomique,  $T$  la température,  $\alpha_v/\alpha_b$  des facteurs relatifs à la morphologie granulaire et  $d$  la taille de grains.

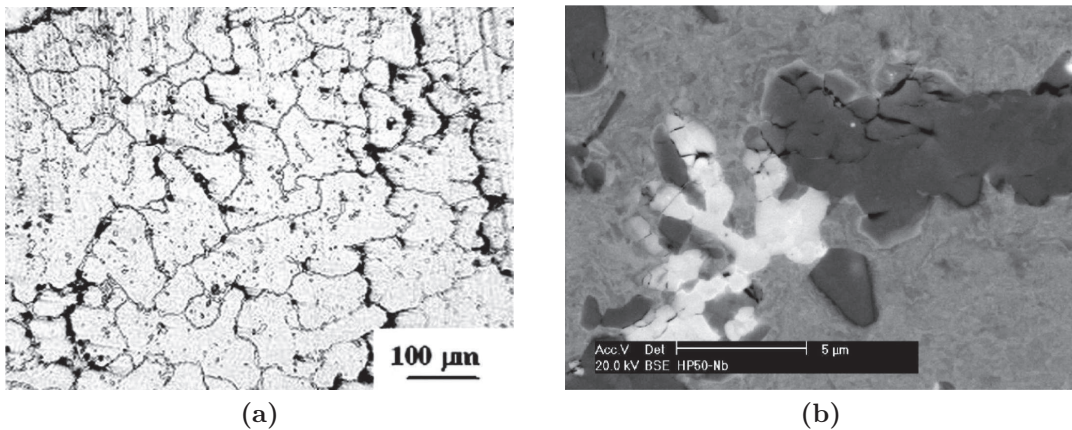
## 1.2.2 Fissuration au sein de la microstructure

### 1.2.2.a Zones d'endommagement préférentielles

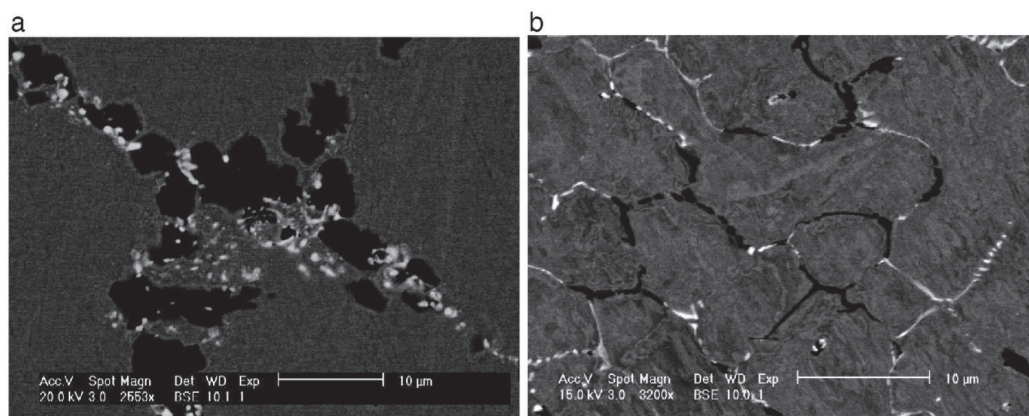
La microstructure des tubes à l'état brut de coulée leur assure une excellente résistance au fluage durant les premiers stades de service. Les évolutions microstructurales intervenant tout au long du vieillissement affaibliront néanmoins à terme le matériau. La fissuration longitudinale dans la partie inférieure des tubes est le type d'endommagement le plus fréquemment rencontré [5, 7]. L'examen métallographique des microstructures ayant subi de tels dommages révèle systématiquement la présence de cavités et de micro-fissures dûes au fluage au niveau des sites interdendritiques et des joints de grains [5–7, 19, 25, 28, 41, 43, 50].

La coalescence des carbures primaires semble avoir une grande part de responsabilité dans l'initiation des phénomènes de fluage. De nombreux auteurs ont en effet constaté un changement marqué de la morphologie des carbures de chrome au sein des matériaux vieillis par rapport à l'état brut de coulée [6, 7, 10, 22, 28, 43]. Après quelques milliers d'heures de service, leur fine structure lamellaire aura évolué vers une forme plus "globulaire" et continue (cf. figure 1.23). Les interfaces carbure/-carbure et carbure/matrice constituant des sites privilégiés pour la formation des cavités de fluage et l'amorçage de microfissures, cette évolution aura donc tendance à affaiblir matériau en terme de résistance au fluage, d'autant plus que des fissures sont susceptibles de se former au sein de la phase  $M_{23}C_6$  en raison de sa fragilité, comme le reportent Shi et Lippold [28].

La coalescence étant un processus thermiquement activé régi par la diffusion, son avancement en cours de service est fortement hétérogène dans la longueur et



**Figure 1.22** – Microstructure de tubes endommagés en cours de service : (a) Observation en microscopie optique de fissures le long des espaces inter-dendritiques au sein d'un alliage HP-1%NbTi (8 ans de service) [7] et (b) Imagerie MEB en contraste des électrons rétrodiffusés de micro-fissures au niveau des carbures de type  $M_{23}C_6$  et de la phase G au sein d'un alliage HP-1,4%Nb après 105 000 h de service [28].



**Figure 1.23** – Coalescence des carbures inter-dendritiques au sein d'un alliage HP-0,9%Nb : (a) microstructure vieillie 80 000 h à 820°C (b) microstructure brute de coulée [28]. Imagerie MEB en contraste des électrons rétrodiffusés.

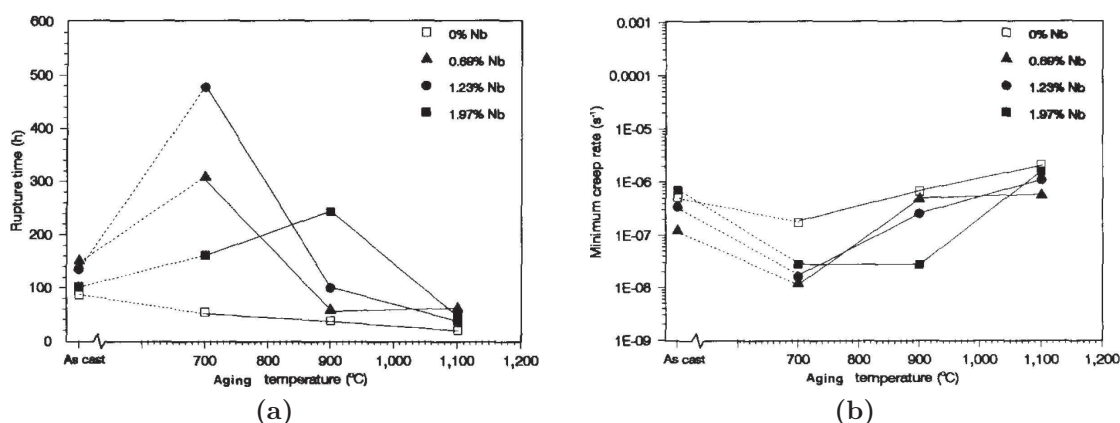
l'épaisseur des tubes de vaporeformage. La température entrevue par le matériau étant plus élevée dans la partie inférieure des tubes [5, 7, 50], la transformation des carbures primaires de type  $M_7C_3$  sera par conséquent plus rapide dans cette zone, ainsi que la coalescence et la précipitation secondaire en résultant.

Plusieurs études ont montré que les premières cavités de fluage et micro-fissures n'apparaissent non pas au niveau des parois interne ou externe des tubes, mais dans leur épaisseur. En effet, Swaminathan *et al.* rapportent que le degré de coalescence des carbures est moins avancé au niveau de la paroi interne que de la paroi externe des tubes. Les auteurs attribuent la cause de cette hétérogénéité au fait que la température de la partie interne est la plus faible, en raison du caractère endothermique de la réaction de vaporeformage [7]. La zone à plus forte concentration de défauts semble se situer à environ 1/3 de l'épaisseur des tubes [41, 43].

## 1.2.2.b Rôle de la phase G

L'influence de la phase G vis-à-vis des propriétés en fluage est sujet à controverse. Dans la partie 1.1.3, nous avons mentionné que la transformation in-situ du NbC en la phase G n'entraîne aucune modification de la morphologie du carbure primaire [18]. Certaines études semblent néanmoins montrer que cette transformation s'accompagnerait en fait d'une légère coalescence, toutefois bien moins importante que celle subie par les carbures de chrome [7, 14, 28]. Ribeiro *et al.* confirment cette tendance et ajoutent que les interfaces entre la phase G et la matrice seraient des sites propices à la formation de cavités et de micro-fissures. Les auteurs montrent alors qu'un ajout de titane, élément d'addition connu pour inhiber la transformation du carbure NbC en la phase G, a un effet bénéfique sur la résistance au fluage des alliages HP [19].

Soares *et al.* suggèrent en revanche la tendance inverse [18]. La figure 1.24 présente les résultats d'essais de fluage réalisés au cours de cette étude sur quatre alliages dont les compositions sont résumées dans le tableau 1.2. Elle illustre non-seulement l'influence de la teneur en niobium, mais aussi celle de la température de service sur la résistance au fluage des alliages HP. Les échantillons vieillis à 1100 °C ne contiennent aucune trace de phase G et présentent une bien moins bonne résistance à la rupture que les échantillons vieillis à 900 °C, au sein desquels le siliciure est présent en abondance. Bien que d'autres phénomènes, et notamment la coalescence des carbures secondaire à haute température, puissent également expliquer la chute des propriétés mécaniques des alliages HP, les auteurs suggèrent que la présence de la phase G n'est pas néfaste au regard de leur résistance au fluage [18].



**Figure 1.24** – Effet de la température de pré-vieillessement (1000 h) sur (a) le temps à la rupture et (b) la vitesse de déformation d'alliages HP à différentes teneurs en niobium lors d'essais de fluage à 925 °C sous 45 MPa [18].

**Tableau 1.2** – *Composition chimique des quatre alliages HP alliés au niobium (% massiques) [18].*

Alliage	C	Ni	Cr	Mn	Si	Nb
<b>A</b>	0.43	32.6	26	0.92	1.81	-
<b>B</b>	0.43	33.8	24.3	1.11	1.71	0.69
<b>C</b>	0.39	33.4	22.3	1.11	1.80	1.23
<b>D</b>	0.39	32.6	20.4	0.97	1.63	1.97

L'objectif de notre étude consiste en l'optimisation des caractéristiques de la précipitation secondaire en termes de densité et de taille des précipités. Pour ce faire, nous avons envisagé l'ajout de nouveaux éléments, dont les effets sont très peu connus sur la précipitation dans les alliages HP. Cette démarche nécessite l'étude préalable des nouveaux systèmes à l'aide de techniques de simulation numérique. La partie 1.3 s'attache à présenter les outils existant et les modèles sur lesquels ceux-ci sont basés.

### 1.3 Outils numériques de modélisation thermodynamique et cinétique

L'optimisation des microstructures constitue un enjeu majeur dans le domaine de la science des matériaux. Les propriétés mécaniques d'un alliage étant intimement liées à sa microstructure, l'intérêt de contrôler la nature de cette dernière et d'être capable d'en prédire les évolutions au fil du temps apparaît évident. Le développement des méthodes de calcul numérique a permis, au cours des vingt dernières années, de réaliser des progrès considérables en termes de compréhension et de modélisation des phénomènes physiques susceptibles d'intervenir au sein des matériaux.

La modélisation des transformations de phases au sein des alliages métalliques passe en premier lieu par l'analyse du système d'un point de vue thermodynamique, puis par l'étude de la cinétique des phénomènes physiques régissant ces transformations. Cette étude nécessite la création d'un modèle à partir d'équations mathématiques décrivant les phénomènes, qui sera ensuite ajusté à l'aide de données expérimentales. Des bases de données aussi bien thermodynamiques que cinétiques existent, alimentées continuellement par des données empiriques.

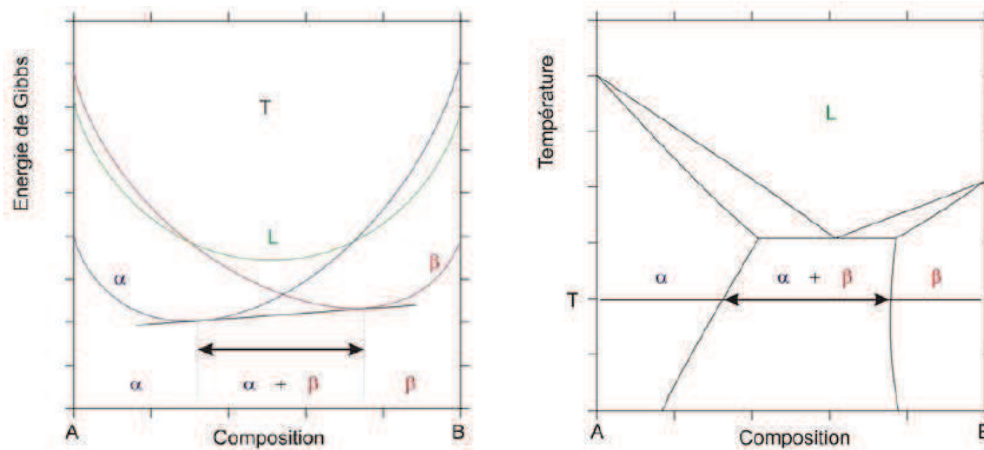
#### 1.3.1 Calcul thermodynamique : Equilibre des phases

La méthode CALPHAD (**CAL**culat**ion** of **PH**ase **D**iagrams) consiste à calculer l'équilibre thermodynamique entre les phases au sein d'un système chimique multiconstitué. Pour ce faire, il s'agit en premier lieu de recueillir toutes les données

thermodynamiques relatives aux phases considérées et de décrire les propriétés de chaque phase au travers de modèles mathématiques contenant des paramètres qui pourront, par la suite, être ajustés et optimisés à l'aide des données expérimentales à disposition.

L'état d'équilibre d'un système est régi par la minimisation de son enthalpie libre  $G$  : il est donc possible de retracer le diagramme de phases d'un système à partir des diagrammes isothermes d'enthalpie libre. Prenons l'exemple d'un système binaire A-B (cf. figure 1.25). A tout moment, au sein du domaine biphasé  $\alpha + \beta$ , on aura égalité des potentiels chimiques pour chaque constituant au sein de chacune des phases :

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{et} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (1.9)$$



**Figure 1.25** – Construction d'un diagramme de phases à partir du diagramme isotherme d'enthalpie libre : (a) Diagramme d'enthalpies libres des phases liquide (L),  $\alpha$  et  $\beta$  pour un composé A-B à la température  $T$  et (b) Diagramme de phases binaire du composé A-B [51].

L'établissement du diagramme de phases est assez aisément réalisable pour des systèmes "simples" tels que les corps purs et les alliages binaires et ternaires. Néanmoins, pour des systèmes multi-constitués contenant plus d'éléments, le calcul thermodynamique nécessite des approximations et l'utilisation de méthodes de modélisation numérique se révèle indispensable. La force de la méthode CALPHAD réside en sa capacité à décrire l'équilibre d'un système multi-constitué à partir de sous-systèmes plus simples. Les alliages HP sont des matériaux polyphasés contenant en moyenne 6 à 8 éléments : ils constituent donc un système complexe dont l'analyse thermodynamique nécessite l'utilisation d'une telle méthode.

Le logiciel Thermo-Calc utilise la méthode CALPHAD pour le calcul de l'équilibre thermodynamique au sein des matériaux métalliques. Depuis plusieurs décennies, La société commercialisant ce logiciel développe des bases de données thermodynamiques et cinétiques à partir de résultats expérimentaux. Bien que multi-constituées, chacune des bases de données est spécifique à un élément chimique "de base". Ainsi, les matériaux les plus conventionnels, tels que les aciers, les alliages d'aluminium, de titane et les super-alliages base Nickel ont chacun leurs bases de données thermodynamique et cinétique associées. La figure 1.26 schématise le fonctionnement du logiciel Thermo-Calc avec les données d'entrée nécessaires à la modélisation de l'état d'équilibre du système et les principaux résultats qu'il est possible de recueillir.

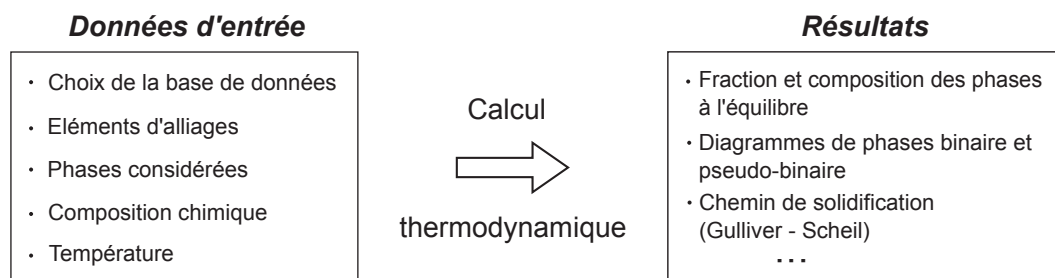


Figure 1.26 – Principe de fonctionnement du logiciel Thermo-Calc.

### 1.3.2 Simulation des phénomènes de précipitation à l'état solide

Des modèles globaux, généralement basés sur l'équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), permettent de prédire la cinétique de précipitation isotherme :

$$f_p = 1 - \exp(-k(t - \tau)^n) \quad (1.10)$$

où  $t$  est le temps,  $f_p$  la fraction transformée au temps  $t$ ,  $k$  est un coefficient dépendant de la température,  $n$  un coefficient compris entre 0 et 4, dépendant des mécanismes de germination et de croissance et  $\tau$  le temps d'incubation [52, 53].

La précision de ce type de modèle est fortement dépendante des bases de données expérimentales, notamment en ce qui concerne les valeurs des coefficients  $k$  et  $n$ . De plus, il ne permet de prédire que la fraction des précipités. Pour calculer la densité, la distribution de tailles ou la géométrie des particules, il est nécessaire d'utiliser des modèles plus complexes, basés sur la théorie classique de la germination et couplant les étapes de germination, de croissance et de coalescence. Ces phénomènes sont bien connus et largement étudiés : depuis les années 1970, de nombreux modèles décrivant ces transformations diffusives ont été proposés et optimisés à l'aide de données expérimentales [54, 55]. La précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC est

couramment observée dans les aciers ferritiques et austénitiques, le chrome et le niobium étant des éléments d'alliage rencontrés très couramment.

### 1.3.2.a Germination

Selon la théorie classique de la germination, la transformation d'une phase  $\alpha$  en une phase  $\beta$  n'est possible que si la variation d'enthalpie libre associée à la formation du germe  $\Delta G_{\alpha\beta}$  est négative. L'expression analytique de cette variation d'enthalpie libre est fonction de trois termes :

$$\Delta G_{\alpha\beta} = V\Delta G_V + S\gamma + \Delta G_E \quad (1.11)$$

où  $V$  est le volume du germe,  $\Delta G_V$  la variation d'enthalpie libre volumique,  $S$  la surface du germe,  $\gamma$  l'énergie d'interface entre le germe  $\beta$  et la phase  $\alpha$  et  $\Delta G_E$  l'énergie élastique de distortion entre les réseaux cristallins des deux phases.

Le terme  $V\Delta G_V$  représente la force motrice thermodynamique de la transformation de la phase  $\alpha$  en la phase  $\beta$ . Dans le domaine d'existence de la phase  $\beta$ , sa valeur sera toujours négative.

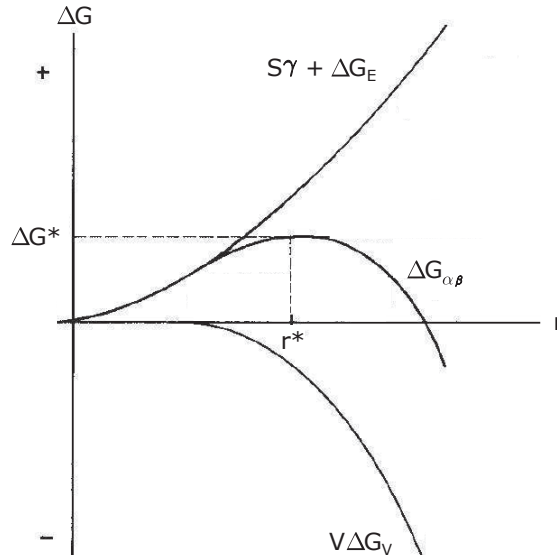
La création d'une surface n'étant énergétiquement pas favorable au système,  $S\gamma$  est un terme résistif. Sa valeur sera donc toujours positive. Toutefois, l'énergie d'interface  $\gamma$  diminuant avec le désaccord paramétrique entre les réseaux des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , la création d'une interface cohérente freinera moins la germination que pour une interface incohérente.

$\Delta G_E$  est relatif à l'énergie de déformation élastique entraînée par la création du germe de  $\beta$ . Il exprime le coût en énergie associé à la distortion des réseaux cristallins des deux phases et, comme  $S\gamma$ , devient d'autant plus faible que l'interface germe/matrice est cohérente.

La figure 1.27 illustre l'évolution schématique de la variation d'enthalpie libre  $\Delta G_{\alpha\beta}$  en fonction du rayon  $r$  d'un germe sphérique. Pour que ce germe puisse croître, son rayon doit dépasser une valeur critique notée  $r^*$ , pour laquelle la variation d'enthalpie libre  $\Delta G^*$  est maximale. Si  $r < r^*$ , le germe se dissout alors que si  $r > r^*$ , le germe est stable et peut continuer sa croissance.  $r^*$  et  $\Delta G^*$  s'expriment selon :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V - \Delta G_E)^2} \quad (1.12) \quad r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V - \Delta G_E} \quad (1.13)$$





**Figure 1.27** – Variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  de formation d'un germe sphérique en fonction de son rayon  $r$ .

Dans l'hypothèse de la germination homogène, chaque atome de la matrice constitue un site potentiel pour la germination. La modélisation commence par l'expression du taux de germination  $J^*(t)$  qui s'écrit, au temps  $t$  :

$$J^*(t) = J_s \exp\left(\frac{\tau}{t}\right) \quad (1.14)$$

avec  $J_s$  le taux de germination en régime stationnaire défini par Becker et Döring [56], correspondant au nombre de germes critiques formés par unité de temps et par unité de volume, et  $\tau$  le temps d'incubation. Ces deux variables s'expriment par :

$$J_s = Z \beta^* N_0^{hom} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1.15) \quad \tau = \frac{1}{2\beta^* Z} \quad (1.16)$$

où  $N_0^{hom}$  est la densité volumique de sites de germination,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.

Dans les équations 1.15 et 1.16, nous identifions deux termes :

-  $\beta^*$  correspond à la fréquence de transfert d'un atome de soluté de la matrice vers le germe, exprimé en  $s^{-1}$  [57] :

$$\beta^* = \frac{4\pi r^{*2} D_s^m X_s^m}{a^4} \quad (1.17)$$

où  $r^*$  est le rayon du germe critique,  $D_s^m$  le coefficient de diffusion du soluté au sein de la matrice,  $X_s^m$  la concentration du soluté dans la matrice au niveau de l'interface avec le germe et  $a$  la distance séparant l'atome du germe.

-  $Z$  est le facteur de Zeldovich, qui exprime la probabilité pour un germe critique de se dissoudre plutôt que de croître en un germe stable. La valeur de  $Z$  est généralement comprise entre 1/40 et 1/20 [57, 58]:

$$Z = \frac{V_m}{2\pi r^{*2}} \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} \quad (1.18)$$

où  $V_m$  est le volume molaire du germe.

Dans le cas de la germination hétérogène, l'équation du taux de germination reste valable, à condition de tenir compte de la modification de la valeur de l'énergie d'activation  $\Delta G^*$ . La barrière énergétique à franchir pour la formation d'un germe de rayon critique  $r^*$  sera en effet plus faible au niveau des défauts cristallins tels que les joints de grains, les dislocations ou encore les joints de macles. L'expression de l'enthalpie libre de germination  $\Delta G$  s'écrira alors :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma + N_0^{hét} \Delta G_{hét} \quad (1.19)$$

où  $N_0^{hét}$  est le nombre de sites pour la germination hétérogène et  $\Delta G_{hét}$  l'enthalpie libre de formation d'un germe au niveau d'un site hétérogène ( $<0$ ).

Le terme  $\Delta G_{hét}$  constitue, à l'instar de  $\Delta G_V$ , une force motrice à la germination. Le facteur  $N_0^{hét}$  doit être adapté au type de site hétérogène que l'on considère pour la germination. Il résultera forcément d'une approximation tant l'estimation de la densité des défauts cristallins peut se révéler délicate.

### 1.3.2.b Croissance

L'étape de germination étant décrite, il s'agit à présent de modéliser la croissance des germes stables au sein d'une matrice toujours sursaturée en soluté. L'écart de la composition de la matrice sursaturée par rapport à sa composition d'équilibre constitue la force motrice à la diffusion des atomes de soluté qui migrent vers les précipités, entraînant la croissance de ces derniers.

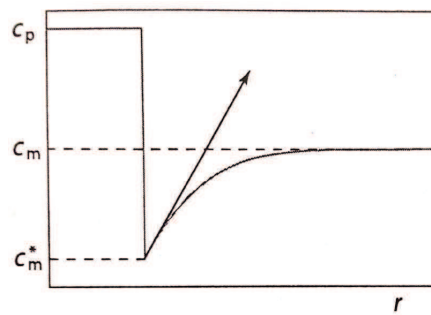
La vitesse de l'interface précipité/matrice, ou "taux de croissance" par analogie avec la germination, peut être contrôlée par deux mécanismes :

1. Le transfert des atomes de soluté à travers l'interface
2. La diffusion des atomes de soluté de la matrice vers l'interface

Durant les premiers stades de la croissance, les précipités sont de petite taille et la sursaturation de la matrice reste importante à proximité de l'interface : c'est le mécanisme 1 qui contrôle la croissance.

Une fois que les particules ont atteint une certaine taille, la matrice environnante est appauvrie en soluté et la croissance est contrôlée par le mécanisme 2. Au sein d'un système multi-constitué, la transition entre ces deux mécanismes dépendra de paramètres tels que les vitesses de diffusion relatives des atomes de soluté et de la mobilité de ceux-ci à travers l'interface précipité/matrice [58].

La grande majorité des modèles numériques décrivant la précipitation considèrent la croissance libre de particules isolées (sans interactions entre elles) en faisant l'hypothèse de l'équilibre local à l'interface précipité/matrice [58–60]. La matrice étant à l'équilibre au niveau de l'interface, il en découle que la croissance du précipité sera contrôlée par la diffusion. La figure 1.28 illustre, de façon schématisique, le profil de concentration en soluté au niveau de l'interface précipité/matrice :



**Figure 1.28** – Schématisation de l'équilibre local au niveau de l'interface précipité/matrice.  $c_p$  est la concentration en soluté du précipité,  $c_m$  la concentration de la matrice sursaturée et  $c_m^*$  la concentration de la matrice à l'interface, dépendant du rayon du précipité.

La vitesse d'interface est définie par l'expression :

$$v = \frac{c_{m,i}^* M_i}{r_p \xi_i} \frac{(\mu_{m,i} - \mu_{m,i}^*)}{(c_{p,i} - c_{m,i}^*)} \quad (1.20)$$

où  $c_{m,i}^*$  est la concentration du soluté  $i$  au sein de la matrice à l'interface,  $M_i$  est le coefficient de mobilité du soluté  $i$  dans la matrice,  $\mu_{m,i}$  et  $\mu_{m,i}^*$  les potentiels chimiques du soluté dans la matrice et à l'interface respectivement et  $r_p$  le rayon du précipité.

Le terme  $\xi_i$  permet d'ajuster la distance effective de diffusion du soluté à partir du rayon du précipité. Dans l'équation 1.20, le terme  $\xi_i$  permet donc, en fonction de la sursaturation de la matrice, de faire la distinction entre les régimes de croissance et de coalescence :

- Si la sursaturation est importante, la distance effective de diffusion est très faible et la vitesse d'interface très élevée. On se trouve alors dans un régime de croissance où la coalescence est insignifiante.

- A l'inverse, si la sursaturation est très faible, la distance effective de diffusion est grande et la vitesse d'interface quasi-nulle. L'équation 1.20 décrit alors un régime de coalescence [61].

### 1.3.2.c Coalescence

Pour que la modélisation de la précipitation soit complète, il est nécessaire d'y incorporer une description analytique du mécanisme de coalescence. L'activation de la coalescence est régie par la cinétique de croissance. En effet, la matrice s'appauvrissant en soluté au fur et à mesure que les précipités grossissent, la vitesse d'interface tend à diminuer jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit finalement atteint. Dès lors, la seule force motrice à l'évolution du système est la diminution de son énergie d'interface. La coalescence ne doit cependant pas toujours être considérée comme un mécanisme successif à la croissance : ces deux mécanismes sont en fait simultanés, mais la cinétique de croissance est souvent plus rapide, en particulier lorsque la sursaturation de la matrice est élevée. Ainsi, la théorie classique de la coalescence, développée par Lifshitz, Slyozov et Wagner (théorie LSW), considère que ce mécanisme intervient durant les derniers stades du phénomène de précipitation [58]. La coalescence est une conséquence de l'effet de capillarité de Gibbs-Thomson qui considère que la composition de la matrice à l'interface  $c_m^*$  dépend de la géométrie de cette dernière, comme l'exprime l'équation suivante :

$$c_m^*(r_p) = c_m^{eq} \exp\left(\frac{2\gamma V_p}{RT} \frac{1}{r_p}\right) \quad (1.21)$$

où  $c_m^{eq}$  est la concentration d'équilibre du soluté dans la matrice,  $V_p$  le volume du précipité et  $R$  la constante de Rydberg.

Considérons deux particules voisines de tailles très différentes au sein de la matrice. D'après l'équation 1.21 :

- Pour la grosse particule ( $r_p \rightarrow \infty$ ), on a  $c_m^*(r_p) = c_m^{eq}$  et la vitesse d'interface est nulle : la particule est à l'équilibre.
- Pour la petite particule ( $r_p \rightarrow 0$ ), on a  $c_m^*(r_p) > c_m^{eq}$  et la vitesse d'interface est négative : la particule se dissout.

La théorie LSW prévoit l'augmentation du rayon moyen des précipités selon :

$$r_p^3(t) - r_0^3 = \frac{8 D_i^m V_p c_m^{eq} \gamma}{9 RT} \quad (1.22)$$

où  $D_i^m$  est le coefficient de diffusion du soluté  $i$  dans la matrice.

La distribution de taille des particules à l'issue des étapes de germination et croissance n'étant pas homogène, cela va se traduire par la dissolution des particules de petite taille, dont le ratio surface/volume est élevé, au profit de la croissance des plus grandes.

# Objectif de l'étude

La microstructure des tubes de vaporeformage à l'état brut de coulée a été largement perfectionnée en termes de résistance au fluage au cours des dernières décennies. Cette microstructure est caractérisée par un réseau de carbures inter-dendritiques primaires au sein d'une matrice austénitique fortement alliée.

Dans les conditions de service, la précipitation secondaire de fins carbures de chrome et de niobium, consécutive à la transformation des carbures primaires  $M_7C_3$ , renforce encore un peu plus le matériau contre les processus de fluage. Si ce phénomène a été observé à maintes reprises, il n'a cependant fait l'objet que de très peu d'études, la grande majorité des travaux concernant les alliages HP ayant plutôt été orientée sur l'optimisation de la microstructure à l'état brut de coulée. Pourtant, la coalescence des carbures secondaires, qui intervient après de longs maintiens en température, étant une des causes majeures de la dégradation rapide des tubes, l'intérêt d'étudier la précipitation secondaire et de trouver un moyen d'en retarder la coalescence apparaît évident. Dans cette optique, l'étude bibliographique menée en prémisses de nos travaux a montré deux moyens d'optimiser la précipitation secondaire.

Il s'agit d'une part de favoriser la formation du carbure secondaire de type NbC, et principalement d'accroître le nombre de ces particules qui précipitent sur les dislocations et jouent ainsi un rôle d'ancrage. D'autre part, la densification et l'affinement de la population du  $M_{23}C_6$  secondaire permettraient également de renforcer le matériau contre les mécanismes de déformation, en particulier contre le fluage par mouvement des dislocations.

Notre démarche a dans un premier temps consisté à simuler, l'aide des logiciels Thermo-Calc et TC-PRISMA, la précipitation des phases  $M_{23}C_6$  et NbC et à étudier l'effet d'ajouts de vanadium et de titane/tungstène sur les caractéristiques de la précipitation. Deux alliages modèles ont par la suite été coulés au laboratoire sur la base de ces résultats. Leurs microstructures à l'état brut de coulée seront d'abord comparées à celle d'un alliage industriel de composition standard, puis la précipitation secondaire au sein des microstructures vieilles fera l'objet d'une étude quantitative. Finalement, les observations seront confrontées aux résultats des simulations, et une conclusion quant au rôle de nouveaux éléments d'alliage sera apportée.



# 2

## Méthodologie et matériaux

### Sommaire

- 2.1 Alliages étudiés et traitements de vieillissement
- 2.2 Techniques de caractérisation microstructurale
- 2.3 Modélisation des évolutions microstructurales

### 2.1 Alliages étudiés et traitements de vieillissement

Trois matériaux modèles ont été élaborés par fusions successives en nacelle froide au sein du laboratoire. Leurs compositions chimiques sont résumées dans le tableau 2.1. Les lingotins de nickel, de fer et de chrome étaient d'abord chauffés par induction jusqu'à fusion complète de chacun des éléments. L'alliage liquide était alors homogénéisé durant quelques secondes, puis refroidi au contact de la nacelle en argent. La procédure était répétée deux à trois fois pour l'incorporation des autres constituants à l'alliage. Ce procédé d'élaboration entraîne la solidification rapide du métal liquide et permet une reproduction précise de la composition souhaitée. Dans la suite de ce manuscrit, les trois alliages modèles seront nommés AM1, AM2-V et AM3-TiW. En parallèle, un alliage HP industriel, que nous appellerons AI, nous a été fourni à l'état brut de coulée et a été étudié à titre de comparaison avec les matériaux modèles.

**Tableau 2.1** – Compositions des alliages étudiés mesurées par spectrométrie d'émission optique (% massiques, Bal. Fe).

	Ni	Cr	C	Nb	Si	Mn	Mo	Ti	W	V
AI	33-36	24-27	0.4-0.6	0.5-0.7	1	<1	<0.5	<0.5	-	-
AM1	35.4	25.1	0.48	0.60	0.96	0.73	0.05	-	-	-
AM2-V	34.9	25.5	0.51	0.68	0.98	0.73	0.06	-	-	0.23
AM3-TiW	37.8	25.7	0.51	0.61	0.98	0.74	0.06	0.16	0.69	-



Les lingots, d'une masse de 400g en moyenne, n'ont subi aucun traitement de mise en forme à l'issue de leur refroidissement de sorte à conserver leur microstructure brute de coulée. Les échantillons destinés aux observations ont été systématiquement extraits des parties «centrales» des lingots, de sorte à ce que les zones étudiées sur chaque matériau aient subi des conditions de solidification comparables.

Afin d'étudier les effets de la composition chimique sur la cinétique de précipitation secondaire, les alliages AI, AM1, AM2-V et AM3-TiW ont été soumis à des traitements de vieillissement qui consistaient en des maintiens isothermes dans une vaste gamme de températures. Pour limiter l'oxydation des échantillons durant le vieillissement, ces derniers étaient scellés dans des ampoules de silice sous atmosphère protectrice d'argon ( $\sim 200$  mbar). A leur sortie du four, les ampoules étaient refroidies à l'air. Les conditions des différents traitements thermiques sont résumées dans le tableau 2.2. Il est important de préciser que contrairement aux conditions de service industrielles, les alliages étudiés n'ont été soumis à aucune contrainte mécanique lors des vieillissements.

**Tableau 2.2** – *Conditions de vieillissement des alliages.*

Température	Durée du vieillissement
650 °C	100 h
750 °C	100 h
850 °C	100 h
980 °C	100 h

## 2.2 Techniques de caractérisation microstructurale

Cette étude a consisté à analyser l'effet de nouveaux éléments d'alliage sur les évolutions microstructurales des alliages HP lors de leur maintien à haute température. Notre attention s'est en particulier portée sur la précipitation secondaire de carbures métalliques dont la finesse a nécessité l'utilisation de la microscopie optique et de la microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET).

Les observations microstructurales ont été effectuées dans la direction perpendiculaire au gradient de solidification. Les échantillons ont été polis successivement sur papier abrasif de granulométrie allant de 600 à 2500, puis sur feutres imbibés de pâte diamantée de 3  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ . Des mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont également été effectuées sur des poudres de résidus issus de l'extraction électrolytique des phases secondaires présentes dans nos matériaux.

### 2.2.1 Microscopie optique

Le grossissement d'un microscope optique étant suffisamment important pour permettre l'observation du réseau de carbures primaires dans les alliages HP, c'est cet outil que nous avons utilisé pour les premières observations de la macrostructure des alliages. Le microscope utilisé était un Olympus GX-51 à platine inversée. Afin d'obtenir un contraste bien marqué aux joints de grains au sein de la macrostructure, les échantillons ont subi une attaque chimique par le réactif de Marble consécutivement à leur polissage mécanique. Une observation à la lumière polarisée a alors permis une bonne différenciation de grains.

### 2.2.2 Microscopie électronique à balayage

De par sa finesse, l'étude de la précipitation secondaire a nécessité l'utilisation du MEB. De plus, les caractéristiques de la microstructure initiale des alliages régissant le phénomène de précipitation secondaire, nous nous sommes dans un premier temps focalisés sur l'étude des carbures primaires bruts de coulée. Au cours de travail, deux microscopes ont été utilisés.

Le premier, un JEOL JSM 6400 équipé de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés pour l'imagerie et d'un système d'analyse chimique EDX, a principalement été utilisé pour la caractérisation de la microstructure brute de coulée à faible grossissement, et notamment des carbures primaires. Le second MEB est un ZEISS Supra 55VP disposant d'un canon à émission de champ (FEG) et équipé d'une caméra EBSD HKL Nordlys II. Les images obtenues au MEB ont été traitées à l'aide du logiciel AnalysisAuto afin d'en extraire les densités et les tailles moyennes de particules.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la première étape de la préparation métallographique consistait en un polissage mécanique systématique des échantillons sur papiers abrasifs et feutres imbibés de pâte diamantée. L'étape de finition était quant à elle choisie en fonction la technique de caractérisation considérée.

#### 2.2.2.a Polissage électrolytique

L'observation des microstructures dendritiques en imagerie MEB nécessite un contraste d'origine topographique entre les carbures primaires et la matrice. C'est aussi le cas de la quantification des carbures secondaires, où la qualité de l'analyse d'images sera largement tributaire du contraste entre les particules et la matrice environnante.

Un polissage électrolytique permet de dissoudre la matrice préférentiellement aux carbures. Les paramètres de polissage ont été optimisés de sorte à ce que les images MEB ne nécessitent que peu de traitement en vue de leur binarisation. Le tableau 2.3 présente les conditions expérimentales relatives au polissage électrolytique effectué sur nos échantillons.

**Tableau 2.3** – Paramètres expérimentaux du polissage électrolytique.

Electrolyte	10%vol. HClO <sub>4</sub> + 90%vol. Ethanol
Température	0 °C
Densité de courant	~ 0,9 A cm <sup>-2</sup>
Temps	15 s

### 2.2.2.b Finition à la silice colloïdale

L'analyse de la microstructure par la diffraction des électrons rétrodiffusés permet, grâce à l'indexation des diagrammes de Kikuchi, de déterminer la nature et l'orientation cristallographiques de la zone étudiée. Cette technique nécessite une préparation métallographique soignée: la surface étudiée doit en effet être parfaitement plane et libre de toute déformation que le polissage mécanique pourrait avoir induit.

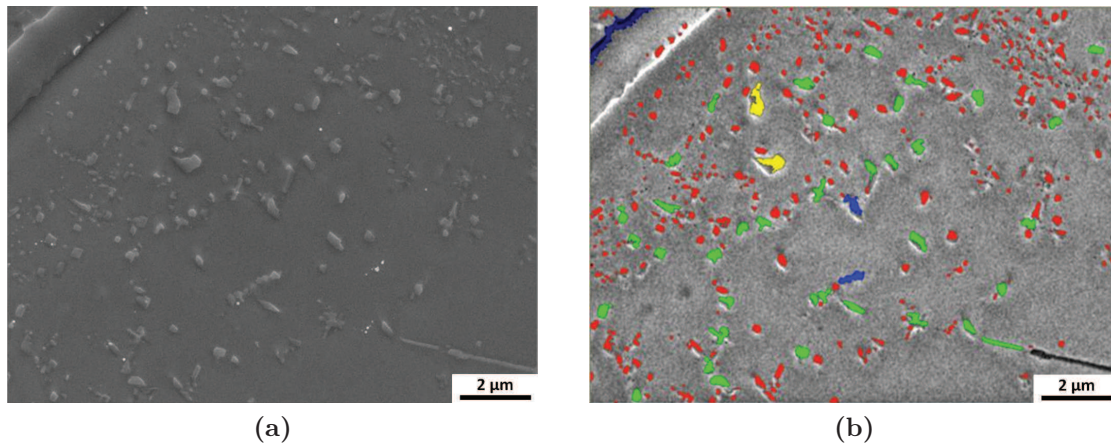
Pour répondre à ces exigences, les échantillons destinés à des analyses EBSD ont subi une découpe relativement lente afin que les surfaces en résultant soient suffisamment "propres" pour que le polissage mécanique puisse débuter sur un papier abrasif de faible granulométrie. La finition a ensuite été effectuée par polissage mécano-chimique sur un feutre imbibé avec une suspension aqueuse de silice colloïdale. Les nano-particules de silice, dont la taille moyenne avoisine les 60 nm, agissent comme abrasif vis-à-vis des dernières aspérités de la surface. La suspension aqueuse basique, quant à elle, réagit chimiquement avec le métal, de sorte à créer un très faible relief à sa surface.

### 2.2.2.c Traitement d'images

L'analyse des images MEB a été d'une importance capitale dans la démarche de quantification de la précipitation secondaire. Il s'agissait dans un premier temps, lors de l'acquisition des images, d'ajuster les conditions d'observation pour obtenir le meilleur contraste possible entre les carbures et la matrice. Ces images devaient ensuite subir un traitement de binarisation à l'aide du logiciel AnalysisAuto afin d'en extraire les caractéristiques recherchées (taille moyenne, taux surfacique, densité de

particules...). La figure 2.1 illustre l'isolation des particules à la suite du traitement d'une image MEB.

Les microstructures étudiées étant fortement hétérogènes, aussi bien chimiquement que morphologiquement, chaque image a dû faire l'objet d'opérations de lissage et seuillage qui lui étaient propres. Pour ces raisons, aucun protocole automatisé de traitement d'images n'a pu être mis en place.



**Figure 2.1** – Analyse quantitative des images MEB : (a) Précipitation à proximité d'un carbure primaire en contraste des électrons secondaires ; (b) Isolation et classification des carbures secondaires en fonction de leur aire (En rouge : aire inférieure à  $0,1 \mu\text{m}^2$ . En vert : aire comprise entre  $0,1$  et  $0,2 \mu\text{m}^2$ . En bleu : aire comprise entre  $0,2$  et  $0,3 \mu\text{m}^2$  et en jaune : aire comprise entre  $0,3$  et  $0,4 \mu\text{m}^2$ ).

### 2.2.3 Microscopie électronique en transmission

La précipitation secondaire de la phase  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  a pu être étudiée au MEB de par son abondance et la taille moyenne de particules relativement importante ( $> 100 \text{ nm}$ ). La finesse du NbC a en revanche requis l'utilisation du MET. Le microscope utilisé était un Phillips CM200 équipé d'une cathode  $\text{LaB}_6$  travaillant sous une tension d'accélération de 200 kV, d'une résolution théorique de 0,24 nm. Un dispositif d'analyse EDX couplé au microscope et nous a permis de mesurer les compositions chimiques de la matrice et des carbures.

#### 2.2.3.a Préparation des lames minces

L'étude des microstructures en microscopie électronique en transmission a nécessité la préparation d'un nombre conséquent d'échantillons pour chaque alliage et chaque état de vieillissement. Le protocole a dans un premier temps consisté à extraire du matériau un cylindre de 3 mm de diamètre et d'y découper des disques

d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Après un léger polissage mécanique suivi d'un nettoyage en bain d'ultrasons, les lames ont subi un polissage électrolytique sur le dispositif Tenupol de STRUERS, résultant en leur amincissement continu jusqu'à l'apparition d'une fine perforation. C'est aux bords de celle-ci que les zones sont suffisamment minces pour pouvoir être observées en transmission. Les lames étaient enfin rincées dans trois bains d'éthanol successifs et soigneusement placées dans des conteneurs individuels. Le tableau 2.4 résume les paramètres du polissage électrolytique effectué sur nos échantillons.

**Tableau 2.4** – Paramètres expérimentaux du polissage électrolytique.

Electrolyte	10%vol. $\text{HClO}_4$ + 90%vol. Ethanol
Température	0 °C
Tension	$\sim 25$ V
Courant	$\sim 80 - 100$ mA

## 2.2.4 Dissolution électrolytique et diffraction des rayons X

La détection d'une phase au sein d'un matériau massif par la diffraction des rayons X n'est possible que si sa fraction volumique excède les 2%. En raison de la faible teneur en niobium des alliages considérés, la quantité de carbures primaires NbC n'atteint pas cette valeur. Il en est de même concernant les carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , si tant est qu'ils aient pu apparaître lors de la solidification. De ce fait, des échantillons massifs d'environ 40 x 10 x 5  $\text{mm}^3$  ont été découpés dans les alliages AI, AM1, AM2-V et AM3-TiW et soumis à une méthode d'extraction électrolytique des phases secondaires. La figure 2.2 illustre le montage expérimental utilisé tandis que le tableau 2.5 résume les conditions expérimentales de l'électrolyse.

Enfin, la poudre récoltée a été analysée à l'aide d'un diffractomètre Philips MRD Pro de type  $\theta/2\theta$  utilisant le rayonnement monochromatique  $\text{K}_\alpha$  d'une anticathode de cuivre.

**Tableau 2.5** – Paramètres expérimentaux de l'électrolyse.

Electrolyte	6%vol. $\text{HCl}$ + 94%vol. Ethanol
Température	10 °C
Densité de courant	$\sim 20$ $\text{mA cm}^{-2}$

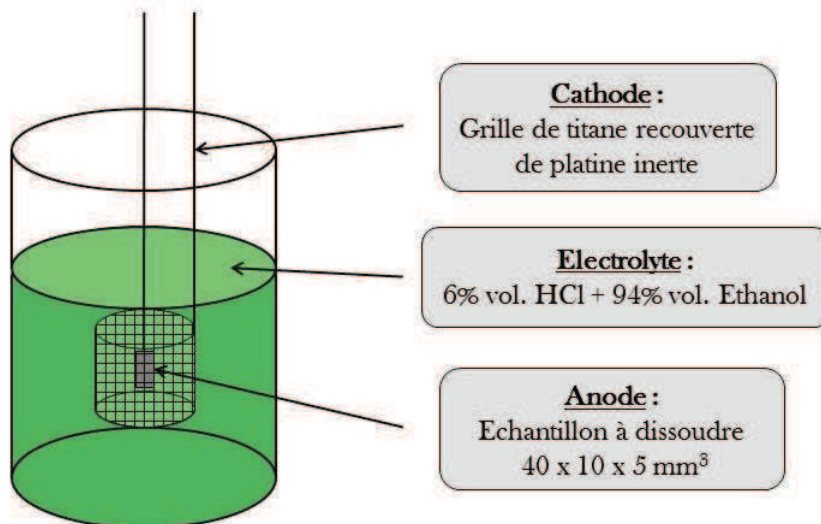


Figure 2.2 – Schéma du montage expérimental de dissolution électrolytique des alliages.

## 2.3 Modélisation des évolutions microstructurales

Les simulations des évolutions microstructurales, et plus particulièrement de la précipitation secondaire, ont été effectuées via Thermo-Calc et TC-PRISMA, deux logiciels commercialisés par la société Thermo-Calc.

Thermo-Calc est un outil numérique de calcul thermodynamique basé sur la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams). Il nous a permis d'étudier l'effet de nouveaux éléments d'alliage sur l'état d'équilibre des matériaux étudiés, et plus particulièrement sur la nature, la quantité et la composition des phases présentes à l'équilibre. La solidification des alliages a pu être simulée à l'aide du modèle de Gulliver-Scheil. Au cours de cette étude, nous avons utilisé la version Thermo-Calc 3.0.1 et la base de données thermodynamique TTNI8. TC-PRISMA nous a en revanche servi à simuler la cinétique de précipitation secondaire des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC à haute température. Les bases de données thermodynamique et cinétique utilisées étaient respectivement les bases TTNI8 et MOBFE1.



# 3

## Simulation de la précipitation secondaire : Influence de la composition chimique

### Sommaire

- 3.1 Logiciel TC-PRISMA et choix des données d'entrée
- 3.2 Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de précipitation
- 3.3 Résumé

De par leur composition complexe et les nombreuses évolutions microstructurales auxquelles ils sont soumis en service, les alliages HP sont des matériaux sujets à l'utilisation de méthodes de modélisation numérique. La précipitation secondaire des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC au sein de la matrice est motivée par la nécessité du système à atteindre son état d'équilibre. Les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de cette transformation sont gouvernées par deux facteurs principaux : la composition chimique de la matrice et la température. Les logiciels Thermo-Calc et TC-PRISMA, qui permettent de modéliser respectivement l'équilibre des phases et la cinétique de précipitation pour un système donné, constituent des outils particulièrement adaptés à l'étude de l'influence de la composition chimique sur la précipitation secondaire.

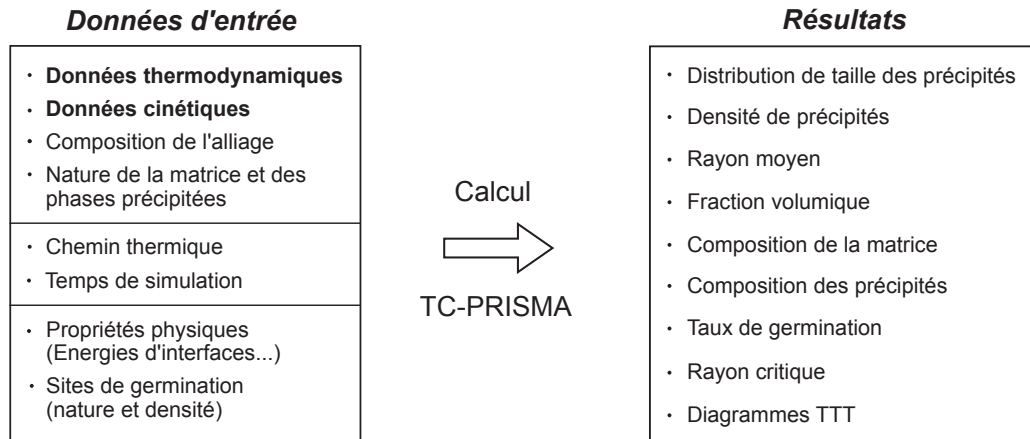
### 3.1 Logiciel TC-PRISMA et choix des données d'entrée

#### 3.1.1 Présentation générale du logiciel

Le logiciel TC-PRISMA utilise la méthode numérique de Kampmann-Wagner (KWN) [58] afin de traiter, au sein d'un système multi-constitué, le problème de la distribution de tailles des particules au cours des phénomènes simultanés de germination, croissance et coalescence sur le modèle de la théorie de Langer-Schwartz [62]. TC-PRISMA s'appuie sur les mêmes bases de données thermodynamiques et cinétiques multi-constituées que les logiciels Thermo-Calc et DICTRA afin de calculer



respectivement l'équilibre thermodynamique et les transformations contrôlées par la diffusion. Les paramètres propres au système doivent en premier lieu être intégrés au modèle afin de simuler la cinétique de transformation. La figure 3.1 présente un schéma du fonctionnement de TC-PRISMA.



**Figure 3.1** – Présentation schématique du logiciel TC-PRISMA.

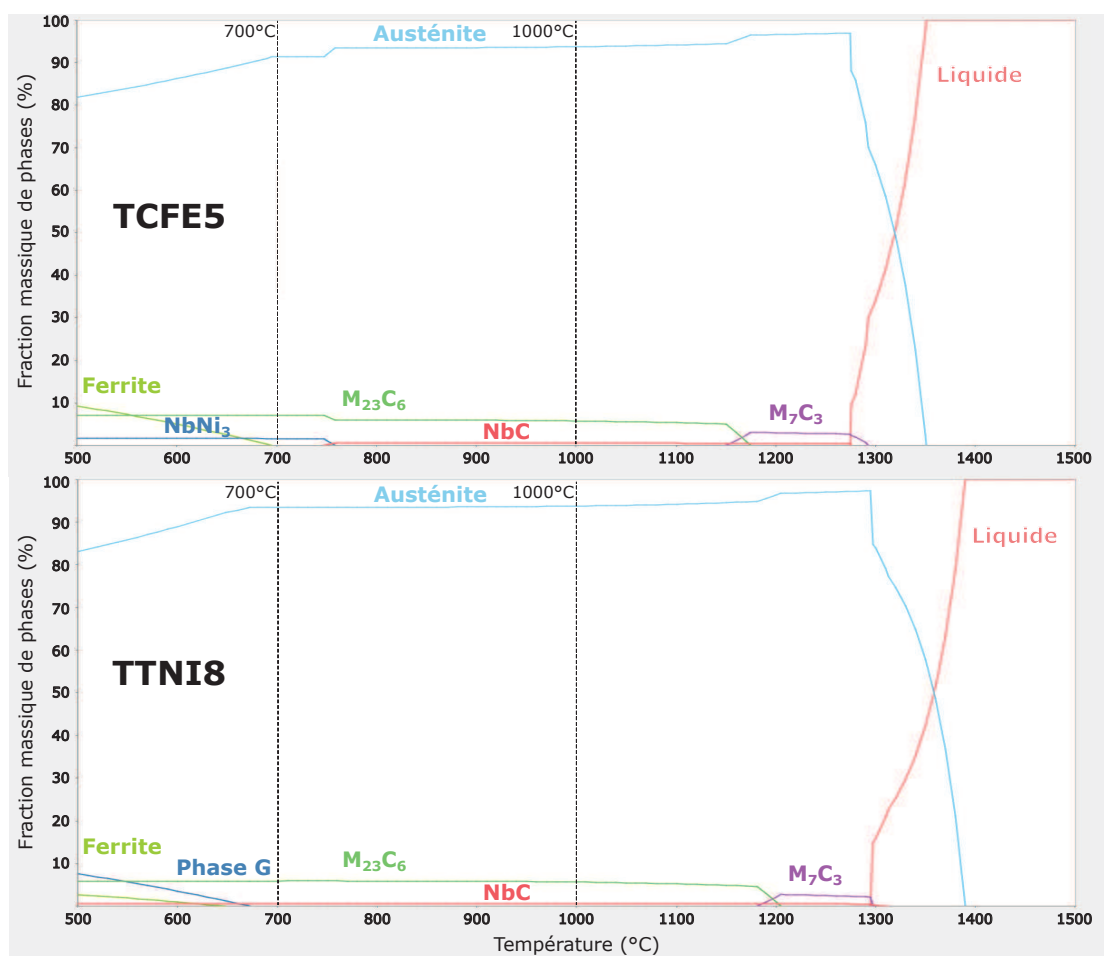
Les bases de données thermodynamiques étant très riches et continuellement alimentées en résultats depuis plusieurs décennies, le calcul de l'équilibre thermodynamique à l'aide de la méthode CALPHAD présente une bonne fiabilité. Le calcul de la cinétique de précipitation pose en revanche plus de difficultés. En effet, certains paramètres ajustables du modèle, tels que la densité des sites de germination hétérogène (dislocations, joints de grains...) et les énergies d'interface entre la matrice et les précipités, peuvent s'avérer complexes à déterminer expérimentalement. Une approche classique consiste à ajuster leur valeur en confrontant des résultats issus de simulations aux observations expérimentales. Pour ce faire, il est toutefois nécessaire d'avoir une idée préalable de l'ordre de grandeur des paramètres à déterminer, et de disposer de données représentatives de la microstructure du matériau.

### 3.1.2 Choix des données d'entrée

Le choix des bases de données thermodynamique et cinétique (Fe, Ni, Al...), la nature et la composition chimique initiale de la matrice ainsi que le mode de germination des différents précipités constituent les principales données d'entrée relatives au matériau. L'ajustement de ces paramètres requiert une bonne connaissance préalable du matériau à étudier et des mécanismes de précipitation considérés. Nous allons maintenant présenter, pour chacun de ces paramètres, les choix opérés en vue de la simulation de la précipitation secondaire au sein des alliages HP.

## 3.1.2.a Choix de la base de données

En raison de la composition chimique particulière des alliages HP, le choix de la base de données à utiliser pour la simulation pose question. En effet, contrairement à la plupart des alliages qui contiennent un élément clairement majoritaire (aciers, alliages d'aluminium et de titane, superalliages à base nickel...), les alliages HP contiennent typiquement 35% de fer, 35% de nickel et 25% de chrome. Les deux bases de données Fe (TCFE5) et Ni (TTNI8) semblent donc à priori appropriées à notre matériau. Notons toutefois que les données contenues dans ces deux bases de données sont probablement en majorité issues d'études sur les aciers et les superalliages à base nickel, respectivement, soit des familles de matériaux très différents du notre. Afin de déterminer laquelle de ces deux bases de données représente au mieux les caractéristiques microstructurales des alliages HP, nous avons procédé à un calcul d'équilibre des phases pour la composition de l'alliage modèle AM1 en utilisant les deux bases de données (cf. figure 3.2).



**Figure 3.2** – Fractions massiques d'équilibre des phases en fonction de la température pour la composition de l'alliage AM1. Calculs effectués via Thermo-Calc à partir des bases de données TCFE5 et TTNI8.

Les résultats des calculs sur les bases TCFE5 et TTNI8 présentent un grand nombre de similitudes. L'austénite est la première phase à apparaître au cours de la solidification, et ce malgré un léger désaccord sur la température du liquidus (1350 °C contre 1390 °C respectivement).

Dans les deux cas, la transformation du carbure  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  est prédite, la base TTNI8 annonçant toutefois une température de transformation plus élevée (1210 °C contre 1170 °C selon TCFE5).

Les fractions d'équilibre des phases NbC et  $M_{23}C_6$  prévues entre 700 °C et 1100 °C (températures de service des tubes) sont très proches pour les deux bases de données.

Enfin, les deux bases de données prévoient une conversion partielle de l'austénite en ferrite pour des températures inférieures à 650 °C environ. Cette transformation s'accompagne de la formation à basse température de phases contenant de fortes quantités de nickel (NbNi<sub>3</sub> pour la base TCFE5, Phase G pour TTNI8). D'autre part, aucun résultat issu de la littérature ne mentionne la présence de ferrite au sein de la microstructure des alliages HP.

Quelques différences notables peuvent cependant être observées. Les deux bases de données prévoient notamment des séquences de précipitation différentes au cours de la solidification de l'alliage liquide. En effet, si la température de formation du  $M_7C_3$  est la même dans les deux cas (1300 °C), la base TTNI8 prévoit que le carbure NbC se forme plus haut en température que ce dernier (1310 °C). La base TCFE5 en revanche prévoit la tendance inverse puisque le carbure de niobium ne précipite qu'à 1275 °C. La base TTNI8 présente donc sur ce point plus de cohérence avec les études antérieures [3, 28, 34].

La base TCFE5 suggère que le carbure NbC n'est pas stable en-dessous de 750 °C. Ce sont alors les phases  $M_{23}C_6$  et NbNi<sub>3</sub> qui cohabiteraient avec l'austénite. Or, la présence de la phase NbNi<sub>3</sub> n'a jamais été rapportée au sein de la microstructure des alliages HP.

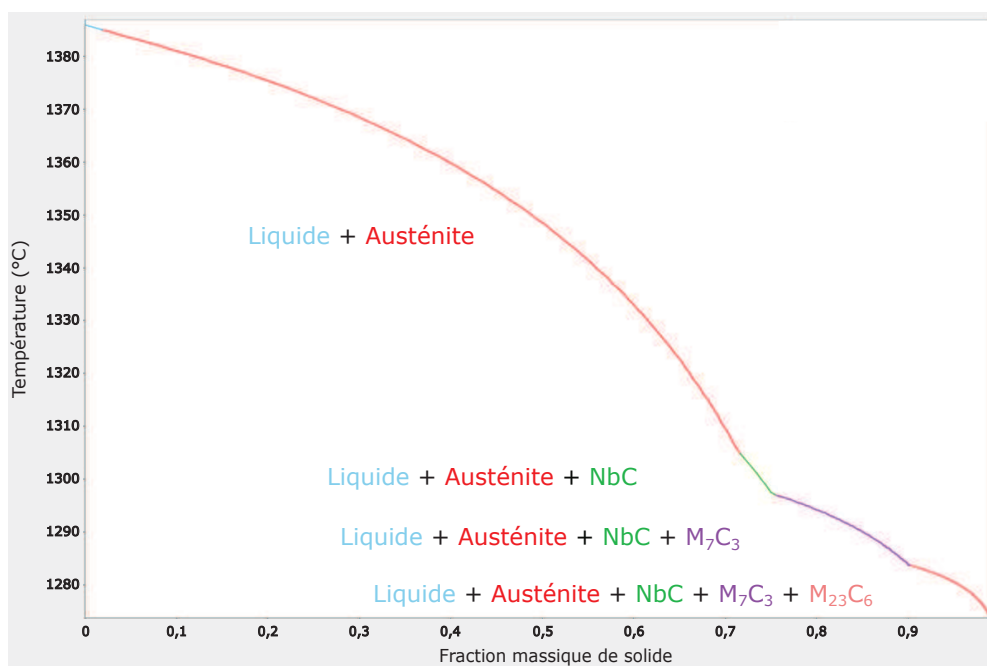
La base TTNI8 prévoit la présence de la phase G en-dessous de 650 °C, et cela sans modification de la fraction d'équilibre de la phase NbC. Ce résultat est surprenant puisque la littérature suggère que ce siliciure est riche en niobium et qu'il se forme à partir du NbC à une température plus élevée (cf. partie 1.1.3).

Au regard de ces résultats, nous avons jugé la base TTNI8 comme étant la plus adéquate pour les calculs thermodynamiques appliqués aux alliages HP. Tous les résultats que nous présentons par la suite ont été obtenus en utilisant cette base de données.

### 3.1.2.b Composition de la matrice

La composition initiale de la matrice est un paramètre d'une importance cruciale dans la modélisation du phénomène de précipitation. C'est en effet la sursaturation de la matrice (en un ou plusieurs éléments) par rapport à sa composition d'équilibre qui constitue la force motrice à la germination et à la croissance (cf. partie 1.3). Dans le cas des alliages HP, la composition de la matrice ne peut être assimilée à celle de l'alliage, comme c'est le cas dans le modèle classique de la précipitation, puisque la formation des carbures primaires consomme la quasi-totalité du carbone et du niobium contenus dans le matériau, ainsi qu'une quantité non-négligeable de chrome. De plus, comme la transformation des carbures  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  libère une importante quantité de carbone, la teneur de cet élément dans la matrice évolue au fur et à mesure de cette transformation, ce qui rend l'estimation de la composition difficile.

Nous avons choisi d'utiliser le modèle de Gulliver-Scheil pour calculer la composition chimique de l'austénite à l'issue de la solidification. La figure 3.3 présente les résultats d'une simulation de la solidification de l'alliage AM1. L'austénite est la première phase à solidifier à partir de 1385 °C, suivie du carbure de niobium (1305 °C) et du carbure  $M_7C_3$  (1295 °C). Le modèle prévoit ensuite l'apparition du carbure  $M_{23}C_6$  à partir de 1285 °C : sa formation résulte à la fois de la solidification des derniers 10% de liquide et de la transformation du  $M_7C_3$ . La solidification de l'alliage se termine à environ 1275 °C.



**Figure 3.3** – Chemin de solidification pour la composition de l'alliage AM1, calculé via le modèle de Gulliver-Scheil intégré au logiciel Thermo-Calc (base TTNI8). Le carbone est défini en tant qu'élément à diffusion rapide.

La composition chimique de l'austénite en fin de solidification de l'alliage AM1 est donnée dans le tableau 3.1. Alors que nous nous attendions à ce que la quasi-totalité du carbone soit consommée par la formation des carbures primaires, sa teneur au sein de la matrice paraît étonnamment élevée. Cette valeur peut s'expliquer par le fait que le modèle prévoit un début de transformation des carbures  $M_7C_3$  durant les derniers stades de la solidification. Leur transformation en  $M_{23}C_6$  engendrerait en effet un relargage du carbone dans la matrice.

**Tableau 3.1** – *Composition chimique de l'austénite de l'alliage AM1 en fin de solidification, calculée via le modèle de Gulliver-Scheil intégré au logiciel Thermo-Calc (% massiques).*

Fe	Ni	Cr	C	Nb	Si	Mn	Mo
41,21	29,8	26,3	0,16	0,13	0,42	1,9	0.08

Le carbure  $M_{23}C_6$  n'étant pas présent au sein de la microstructure brute de coulée de nos matériaux, la teneur en carbone réelle dans l'austénite est très probablement inférieure à la valeur calculée par le modèle de Gulliver-Scheil. Néanmoins, cette teneur étant destinée à augmenter dès le début de la transformation  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ , la composition du tableau 3.1 constituera la référence que nous utiliserons par la suite pour les simulations de la précipitation secondaire avec le logiciel TC-PRISMA.

Pour simuler la précipitation, le logiciel TC-PRISMA considère une composition chimique de l'austénite homogène dans tout son volume. Or, nous avons vu que ce n'était pas le cas au sein des alliages HP, où la précipitation secondaire apparaît en majorité à proximité des sites inter-dendritiques. Pour cette raison, la comparaison des résultats issus des simulations et des observations expérimentales n'a pas de sens d'un point de vue quantitatif. Cependant, l'étude des effets de la composition de la matrice sur les caractéristiques de la précipitation secondaire demeure pertinente, à condition que les mesures expérimentales soient systématiquement effectuées au voisinage des carbures primaires.

### 3.1.2.c Mode de germination des carbures secondaires

Le choix du mode de germination est nécessaire à la simulation de la précipitation. Le modèle nécessitera en effet d'être adapté en fonction du caractère homogène ou hétérogène de la germination (cf. équation 1.19). Dans le cas de la germination hétérogène, l'expression de l'enthalpie libre  $\Delta G$  inclut un terme additionnel prenant en compte la densité de défauts : cette valeur doit être renseignée dans le logiciel TC-PRISMA.

La précipitation secondaire du carbure  $M_{23}C_6$  au sein des alliages HP a été caractérisée dans la partie 1.1.3. Nous considérerons pour cette phase une précipitation homogène, où chaque atome de la matrice constitue un site de germination potentiel. Chaque maille de l'austénite contenant 4 atomes, la densité volumique de sites de germination  $N_0^{hom}$  s'écrit :

$$N_0^{hom} = \frac{4}{a_\gamma^3} = \frac{4}{(3,6 \times 10^{-10})^3} = 8,57 \times 10^{28} \text{ m}^{-3} \quad (3.1)$$

En ce qui concerne le NbC, les résultats issus de la littérature ont clairement montré sa tendance à précipiter sur les lignes de dislocations, très certainement en raison de la faible quantité de niobium au sein de la matrice des alliages HP [20]. Nous avons donc choisi de considérer la germination hétérogène de cette phase sur les dislocations lors des simulations. Précisons que la densité surfacique de dislocations  $\rho_d = 6,5 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$  a été choisie sur la base des travaux de Maminska [20]. Cette valeur a été déterminée en confrontant les observations microstructurales d'un alliage HP aux résultats de simulations de la précipitation du NbC via TC-PRISMA pour différentes valeurs de  $\rho_d$ . La densité de sites de germination  $N_0^{hét}$  :

$$N_0^{hét} = \rho_d \left( \frac{\mathcal{N}_A}{V_m^\gamma} \right)^{1/3} = 6,5 \times 10^{10} \left( \frac{6,022 \times 10^{23}}{7,02 \times 10^{-6}} \right)^{1/3} = 2,87 \times 10^{20} \text{ m}^{-3} \quad (3.2)$$

où  $\rho_d$  est la densité de dislocations,  $\mathcal{N}_A$  le nombre d'atomes par mole (nombre d'Avogadro) et  $V_m^\gamma$  le volume molaire de l'austénite  $\gamma$ .

### 3.1.2.d Energies d'interface $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ et $\gamma_{NbC/\gamma}$

L'énergie d'interface  $\gamma_{p/m}$  d'un précipité avec la matrice est un paramètre clé dans la modélisation du mécanisme de germination (cf. équation 1.11). La notion d'énergie d'interface est liée au désaccord paramétrique  $\delta$  existant entre la matrice et la phase précipitée et que le système doit accommoder d'une quelconque manière. Plus sa valeur est basse, moins la création de l'interface entre le précipité et la matrice coûte d'énergie au système et plus la germination est aisée. Une interface cohérente ( $\gamma_{p/m} < 0,2 \text{ J m}^{-2}$ ) pourra ainsi être accommodée par une simple distorsion élastique des réseaux cristallins de chacune des phases tandis qu'une interface incohérente ( $\gamma_{p/m} > 0,6 \text{ J m}^{-2}$ ) sera caractérisée par un désaccord paramétrique si important qu'il ne permet aucune correspondance entre les plans atomiques des deux phases. Pour des valeurs intermédiaires, la distorsion engendrée par le désaccord paramétrique peut être accommodée par la création de dislocations à l'interface.

L'énergie d'interface est une grandeur difficilement accessible expérimentalement, en particulier dans le cas de fins précipités, et les données bibliographiques sont très peu nombreuses. Au cours de nos simulations, nous avons utilisé les valeurs des énergies d'interface  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}$  issues de l'étude de Maminska [20]. Ces valeurs ont dans un premier temps été approximées à partir de la littérature. La confrontation des résultats de simulations effectuées via TC-PRISMA avec l'étude quantitative des microstructures vieilles d'un alliage HP allié au niobium ont par la suite permis d'ajuster les énergies d'interface pour obtenir les valeurs suivantes :

- A 750 °C,  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma} = 0,34 \text{ J m}^{-2}$  et  $\gamma_{NbC/\gamma} = 0,26 \text{ J m}^{-2}$ .
- A 980 °C,  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma} = 0,25 \text{ J m}^{-2}$  et  $\gamma_{NbC/\gamma} = 0,22 \text{ J m}^{-2}$ .

Nous pouvons constater que les énergies d'interface des deux carbures diminuent avec la température. En effet, à 980 °C, aucune précipitation n'était possible d'après le calcul pour des valeurs de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}$  supérieures à 0,26 et 0,24  $\text{J m}^{-2}$  respectivement [20]. La variation d'enthalpie libre  $\Delta G_V$ , qui constitue la force motrice à la germination d'une phase secondaire (cf. équation 1.11), étant d'autant plus faible que la température est élevée, une diminution de l'énergie d'interface est nécessaire pour que la précipitation soit possible. Certains auteurs ont modélisé l'évolution avec la température des valeurs de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  [63] et  $\gamma_{NbC/\gamma}$  [64] à partir de mesures des paramètres de maille par DRX et confirment cette tendance.

Au cours de nos simulations, nous utiliserons donc systématiquement les valeurs ci-dessus, et ce malgré les modifications apportées à la composition chimique de l'austénite. En effet, ces dernières sont mineures puisque les teneurs de chaque constituant ne varieront jamais de plus d'1%. Nous pouvons donc supposer que les valeurs des énergies d'interface  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}$  restent constantes d'une composition à l'autre.

### 3.1.2.e Conditions de vieillissement

Afin de faciliter la comparaison avec les résultats de l'étude de Maminska [20], nous avons choisi de simuler un maintien isotherme de 100 h à une température de 750 °C.

Les données d'entrée que nous venons de présenter ont été utilisées lors des simulations de la précipitation via le logiciel TC-PRISMA. Nous avons cherché à comprendre les effets de modifications de la composition chimique de la matrice sur la cinétique de précipitation ainsi que sur l'état d'équilibre du système.

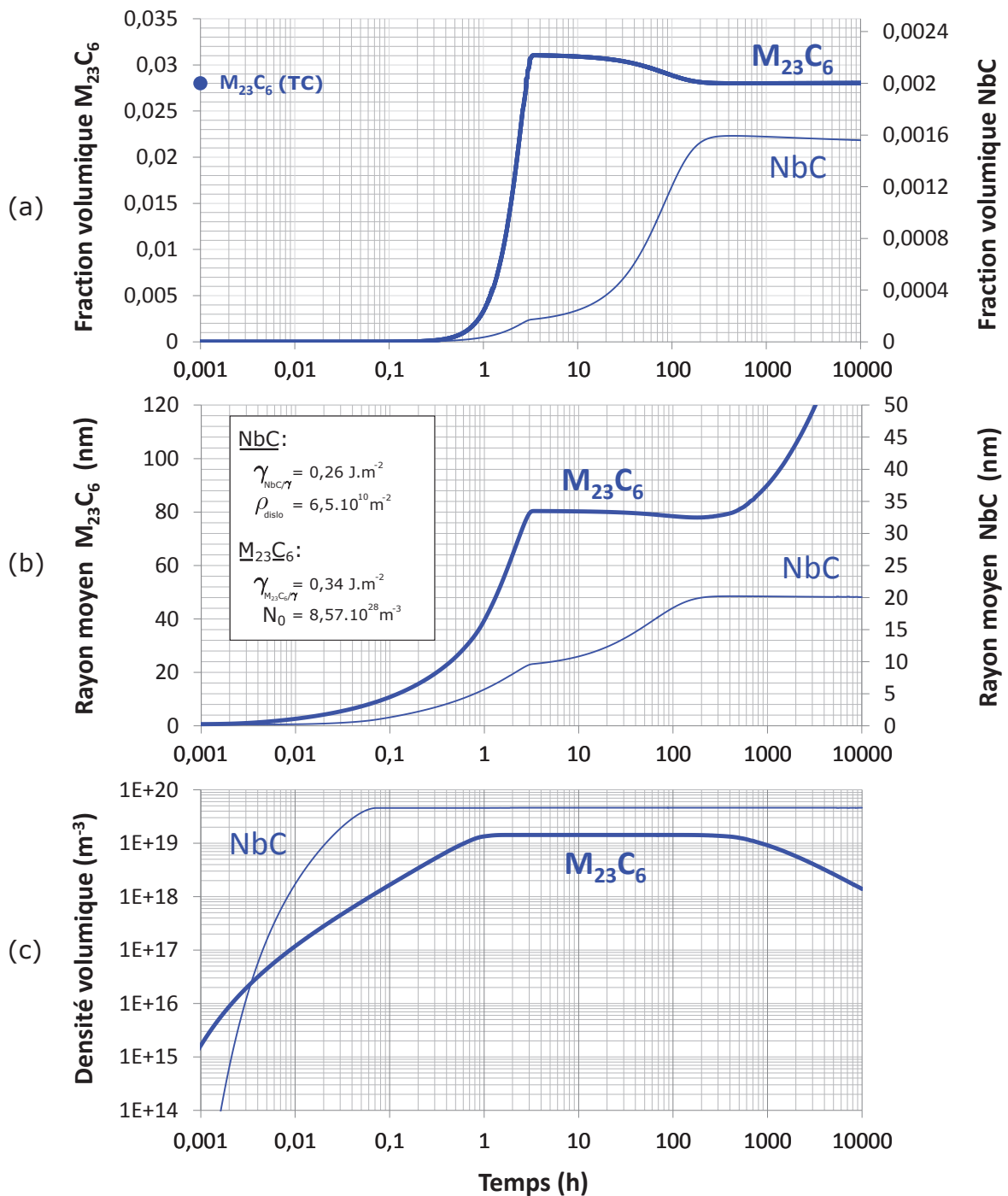
## 3.2 Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de précipitation

Notre objectif est de proposer un ajustement de la composition chimique de la matrice permettant d'optimiser les caractéristiques de la précipitation secondaire. Cette optimisation consisterait en une densification et un affinement de la précipitation du  $M_{23}C_6$ , et en une augmentation de la fraction volumique du carbure NbC. La matrice des alliages HP est très largement constituée de fer, de nickel et de chrome. Le carbone et le niobium, en revanche, s'y trouvant en quantité très réduite ( $< 0,2\%$ ), ces deux éléments auront un rôle limitant et déterminant vis-à-vis de la précipitation secondaire. Pour cette raison, notre étude s'est focalisée dans un premiers temps sur la compréhension des effets de la modification des teneurs en carbone et niobium sur la cinétique de précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC. Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'ajout de nouveaux éléments d'alliage susceptibles d'influer sur l'équilibre thermodynamique du système ainsi que sur la cinétique de précipitation.

### 3.2.1 Précipitation dans l'alliage AM1

A titre de référence, nous avons réalisé une première simulation en considérant la précipitation homogène du carbure  $M_{23}C_6$  et la précipitation du NbC sur les dislocations au sein de la matrice austénitique de l'alliage AM1 (cf. tableau 3.1). La figure 3.4 présente l'évolution des fractions volumiques, des rayons moyens et des densités volumiques des précipités au cours du vieillissement de 100 h à 750 °C.





**Figure 3.4** – Simulation de la précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC dans l'austénite lors du vieillissement de 10 000 h à 750°C de l'alliage AM1. Evolutions (a) de la fraction volumique, (b) du rayon moyen et (c) de la densité volumique des précipités.

Nos simulations montrent que la précipitation des deux populations de carbures ne démarre qu'au bout de quelques minutes (cf. figure 3.4 (a)). Cette période correspond à l'étape de germination, au cours de laquelle la croissance est très faible. De par son mode de germination et sa faible énergie d'interface avec la matrice, la germination du NbC s'achève bien plus rapidement que celle du  $M_{23}C_6$  (environ 3 min pour le NbC contre 1 h pour le  $M_{23}C_6$ ) (cf. figure 3.4 (c)).

La croissance du  $M_{23}C_6$  est quant à elle plus rapide que celle du NbC et débute bien avant la fin de l'étape de germination (cf. figure 3.4 (b) et (c)), ce qui peut s'expliquer par l'écart à l'équilibre plus important pour ce carbure. La différence entre les vitesses de croissance des deux phases est telle que la fraction volumique du  $M_{23}C_6$  atteint une valeur supérieure à sa valeur d'équilibre pour subir, par la suite, une dissolution partielle. L'état d'équilibre est atteint au bout d'environ 300 h de vieillissement.

Ce comportement pourrait suggérer l'existence d'un décalage entre les régimes de croissance des deux populations de précipités. La croissance du  $M_{23}C_6$  est très rapide, si bien qu'elle n'est dans un premier temps pas affectée par la croissance, plus tardive, du NbC. C'est alors cette dernière qui provoque la dissolution partielle du  $M_{23}C_6$  (cf. figure 3.4 (a)). Il est possible que cette séquence traduise une précipitation trop facile du  $M_{23}C_6$  au cours de la simulation par rapport à la réalité, possiblement imputable à une valeur sous-estimée de l'énergie d'interface  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ . D'un autre point de vue, il se peut également que la précipitation excessive du  $M_{23}C_6$  s'explique par des fluctuations locales de la composition chimique dans la matrice. La teneur en niobium de l'austénite étant en effet très faible, l'absence de cet élément peut mener à une modification locale de l'équilibre thermodynamique, et ainsi mener à la précipitation exclusive du  $M_{23}C_6$ .

Enfin, nous notons l'augmentation progressive du rayon moyen du  $M_{23}C_6$  consécutivement à l'établissement de l'équilibre (cf. figure 3.4 (b)). Cette tendance s'accompagne d'une chute de la densité de particules : il s'agit clairement du début du régime la coalescence (cf. figure 3.4 (c)). Le carbure NbC, quant à lui, ne semble pas subir la coalescence pendant la durée de vieillissement considérée.

## 3.2.2 Influence des teneurs en carbone et niobium

### 3.2.2.a Effet de la teneur en carbone

La figure 3.5 montre l'influence de la teneur en carbone sur la cinétique de précipitation du  $M_{23}C_6$  et du NbC. Pour la teneur minimale en carbone considérée (0,05%), la précipitation du  $M_{23}C_6$  apparaît difficile. En effet, la simulation montre que l'équilibre n'est pas atteint au bout des 10 000 h de vieillissement (cf. figure 3.5 (a)). Le nombre de germes d'équilibre ( $2,7 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$ ) est très faible comparé à celui calculé au sein de l'alliage AM1 ( $1,4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) (cf. figure 3.5 (e)), et le rayon moyen des précipités est par conséquent très élevé ( $> 25 \mu\text{m}$ ). Il en résulte que la cinétique de précipitation du  $M_{23}C_6$  est globalement très lente, du fait des distances de diffusion importantes. Nous ne pouvons constater d'augmentation significative de sa fraction volumique qu'au bout de 4000 h.

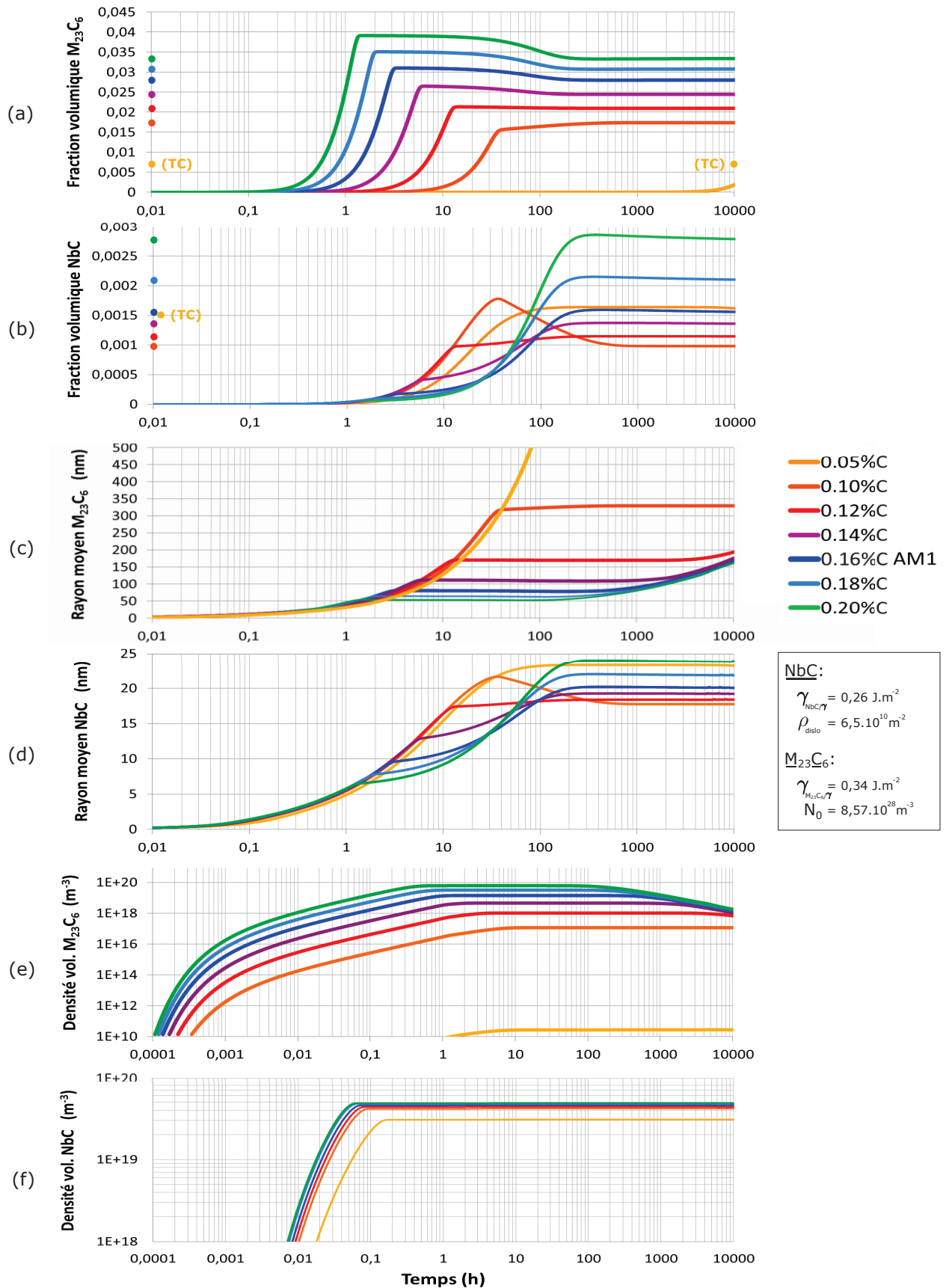
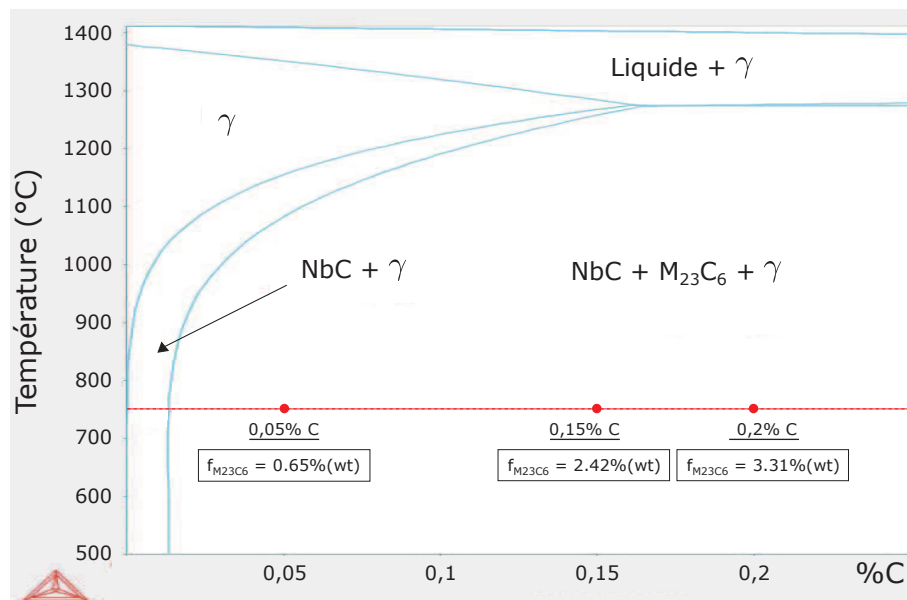


Figure 3.5 – Effet de la teneur en carbone sur la précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC dans l'austénite à  $750^\circ\text{C}$  pendant 10 000 h. Evolutions (a,b) de la fraction volumique, (c,d) du rayon moyen et (e,f) de la densité volumique des précipités.

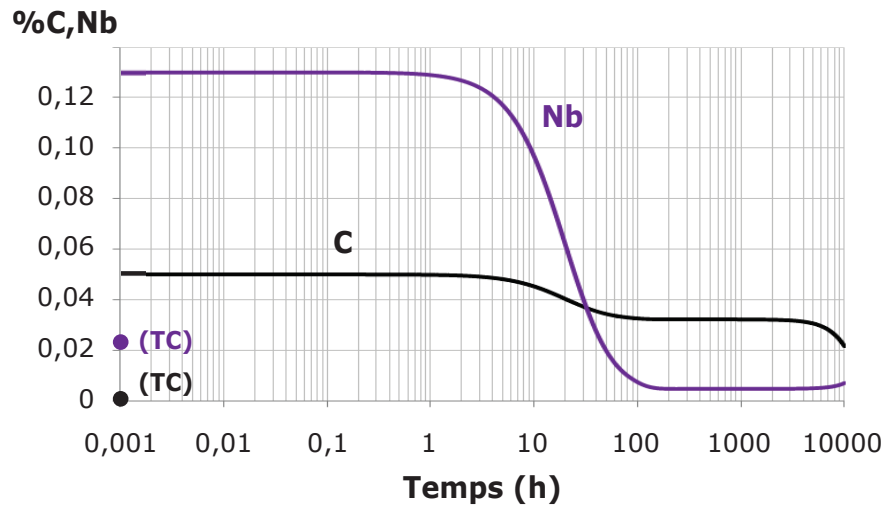
La faible cinétique de précipitation du  $M_{23}C_6$  pour les basses teneurs en carbone s'explique par une force motrice de germination diminuant au fur et à mesure que l'on s'approche du domaine biphasé  $NbC + \gamma$  (cf. figure 3.6).



**Figure 3.6** – Diagramme d'équilibre pseudo-binaire en fonction de la teneur en carbone pour la composition chimique de l'austénite de l'alliage AM1 (Thermo-Calc).

La précipitation du  $NbC$  est bien plus rapide, et n'est dans un premier temps que peu ou pas affectée par celle du  $M_{23}C_6$ . La fraction volumique atteint sa valeur maximale (0,16%) et se stabilise au bout d'environ 200 h de vieillissement (cf. figure 3.5 (b)). Il ne s'agit cependant pas de l'état d'équilibre, la fraction d'équilibre du  $NbC$  calculée via Thermo-Calc pour cette composition étant de 0,15%. En effet, l'excédent de  $NbC$  subit en réalité dès lors une lente dissolution tandis que la précipitation du  $M_{23}C_6$  progresse. La figure 3.7 montre l'évolution des teneurs en chrome et en niobium dans la matrice au cours de la précipitation. Nous pouvons constater que la précipitation du carbure  $NbC$  ne consomme qu'une partie (0,18%) du carbone présent en solution solide. L'état d'équilibre n'est pas atteint à l'issue des 10 000 h de simulation : la fraction volumique du  $M_{23}C_6$  est à cet instant d'environ 0,2% alors que la valeur d'équilibre calculée atteint 0,65% (cf. figure 3.5 (a)).

Les simulations prévoient une hausse des fractions d'équilibre des deux carbures avec l'augmentation de la teneur en carbone (cf. figure 3.5 (a) et (b)), en accord avec les résultats des calculs réalisés via Thermo-Calc. La teneur en carbone n'a que peu d'effet sur l'étape de germination du carbure  $NbC$  (cf. figure 3.5 (f)). En effet, le nombre de germes "d'équilibre" n'augmente que peu et est atteint après moins d'une minute de vieillissement, indépendamment de la concentration en carbone.



**Figure 3.7** – Profils de concentration du chrome, du carbone et du niobium au sein de la matrice au cours de la précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et  $NbC$  à  $750^\circ C$  et pour une teneur en carbone de 0,05%.

La précipitation du  $M_{23}C_6$  est, à l'inverse, fortement dépendante de la teneur en carbone. On observe que le nombre de précipités augmente de manière très importante pour des teneurs croissantes ( $1 \times 10^{17} m^{-3}$  pour 0,10%C et  $6 \times 10^{19} m^{-3}$  pour 0,20%C). Comme le taux de germination augmente avec le nombre de germes stables (cf. équation 1.15), la cinétique de précipitation du  $M_{23}C_6$  est d'autant plus rapide que la matrice est riche en carbone. Le nombre de particules augmente si fortement pour des teneurs croissantes en carbone que le rayon moyen en fin de croissance a tendance à diminuer malgré la hausse de la fraction volumique.

Enfin, l'augmentation de la teneur en carbone tend à accélérer le déclenchement du régime de coalescence du  $M_{23}C_6$  (cf. figure 3.5 (e)). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'étape de croissance s'achève d'autant plus rapidement que la teneur en carbone est élevée. De plus, la précipitation du  $M_{23}C_6$  étant plus dense et plus fine, les distances de diffusion entre particules sont de ce fait plus courtes.

La teneur en carbone au sein de la matrice a donc une forte influence sur la cinétique de précipitation. Pour des teneurs en carbone inférieures à 0.12%, la précipitation du  $NbC$  précède celle du  $M_{23}C_6$ . La barrière énergétique à franchir pour la germination est en effet moins importante sur les dislocations où précipite le carbure de niobium. La précipitation du  $M_{23}C_6$  est difficile en raison d'une faible force motrice de germination et de croissance. La cinétique de précipitation du  $M_{23}C_6$  est si lente que la fraction volumique et le rayon moyen du  $NbC$  dépassent d'abord leurs valeurs d'équilibre avant de subir une dissolution partielle lorsque la croissance du  $M_{23}C_6$  débute. Pour des teneurs supérieures à 0.12%, la tendance s'inverse : la force motrice de germination du  $M_{23}C_6$  devient suffisamment importante pour que sa précipitation précède celle du  $NbC$ .



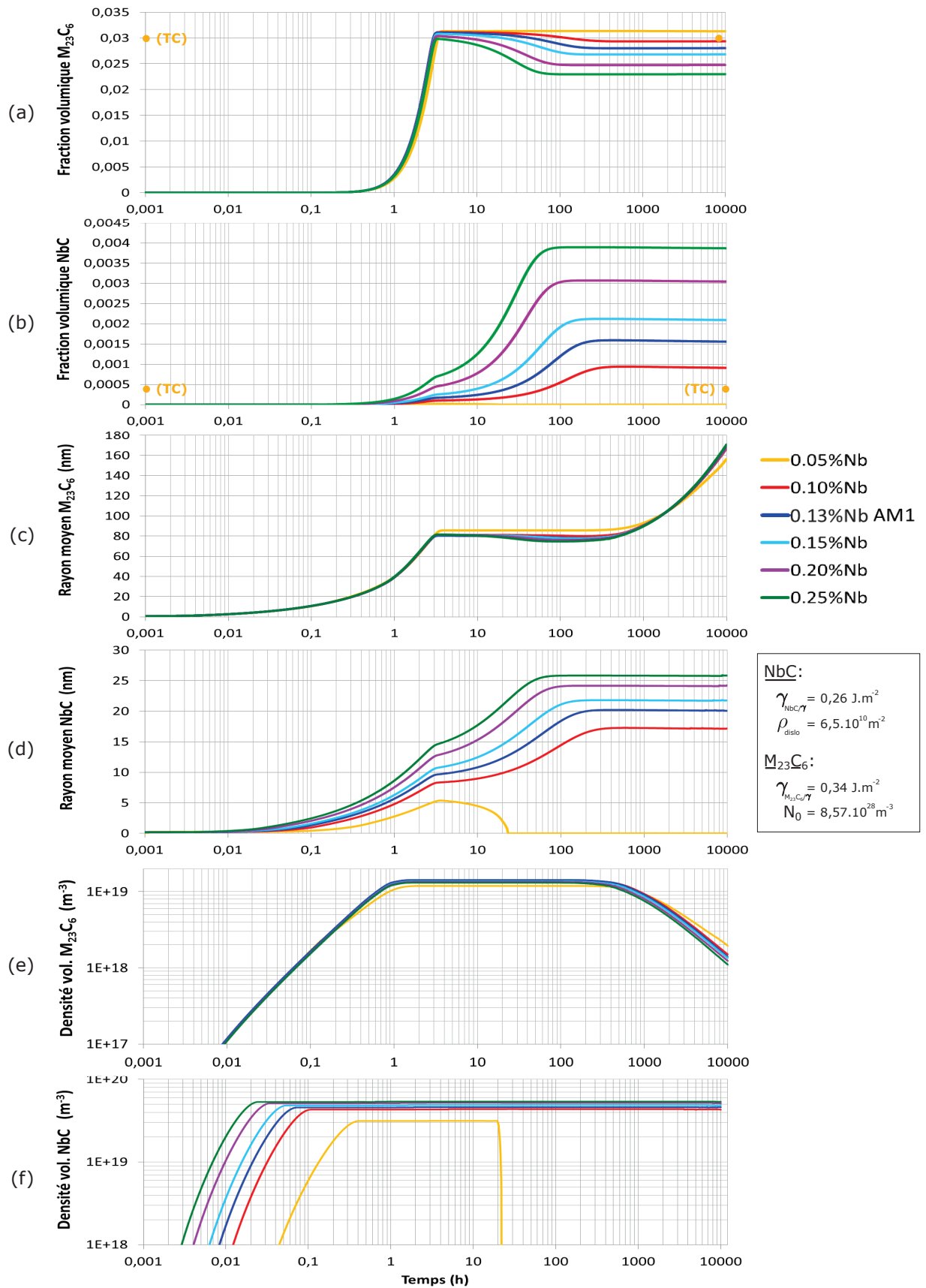


Figure 3.8 – Effet de la teneur en niobium sur la précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC dans l'austénite à  $750^\circ\text{C}$  pendant 10 000 h. Evolutions (a,b) de la fraction volumique, (c,d) du rayon moyen et (e,f) de la densité volumique des précipités.

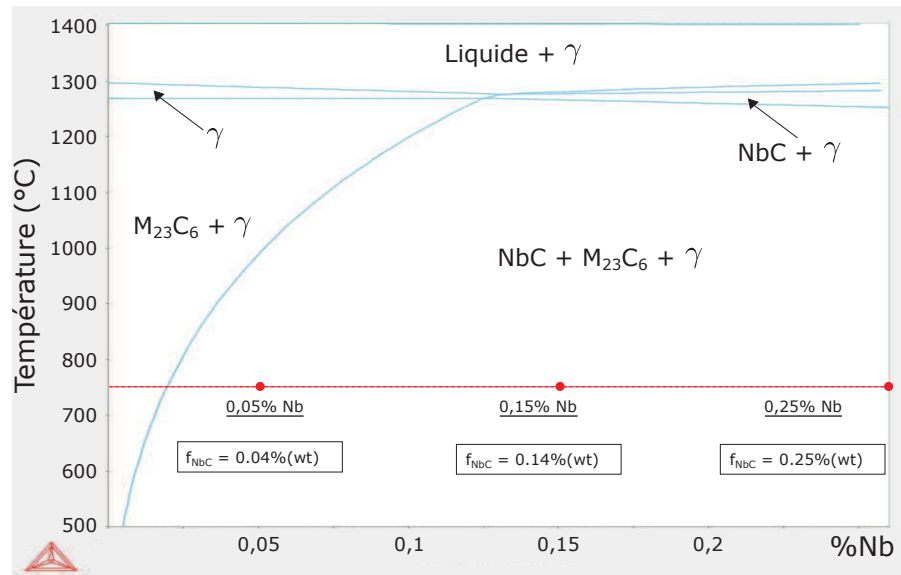
### 3.2.2.b Effet de la teneur en niobium

Nos simulations suggèrent que la teneur en niobium de la matrice n'influence pas la cinétique de précipitation du  $M_{23}C_6$  : pour toutes les compositions considérées, sa fraction volumique atteint une valeur maximale (3%) après trois heures de vieillissement. Le  $M_{23}C_6$  subit alors une dissolution partielle dont l'ampleur s'accroît avec des teneurs croissantes en niobium. Cette dissolution est liée à la précipitation du NbC : sa formation nécessite en effet la quantité de carbone ayant été sur-consommée par la précipitation, plus précoce, du  $M_{23}C_6$ . Conformément aux calculs thermodynamiques menés via Thermo-Calc, la fraction volumique d'équilibre du NbC augmente avec la teneur en niobium dans la matrice, au détriment du  $M_{23}C_6$ .

La cinétique de précipitation du NbC apparaît en revanche fortement influencée par la teneur en niobium de la matrice. Les étapes de germination et de croissance sont en effet d'autant plus rapides que la teneur en niobium est élevée (cf. figure 3.8 (d) et (f)). Cette tendance s'explique par la légère augmentation du nombre de sites de germination avec la teneur en niobium : le taux de germination étant accru, l'étape de germination s'achève ainsi plus tôt. L'augmentation de la teneur en niobium entraîne également l'accélération de la croissance des particules de NbC, du fait d'une plus grande disponibilité du niobium dans l'austénite.

Pour une teneur en niobium de 0,05%, nos simulations suggèrent une séquence de précipitation particulière : le NbC subit en effet une dissolution rapide alors même que sa croissance vient à peine de débiter (cf. figure 3.8 (d)). Le carbure  $M_{23}C_6$  est ainsi la seule phase précipitée présente à l'état d'équilibre. Sa fraction volumique et son rayon moyen atteignent des valeurs plus élevées que dans les systèmes où le NbC est présent. Le calcul thermodynamique effectué via Thermo-Calc indique pourtant la présence du carbure NbC dans ce système à 750 °C, bien qu'en moindre proportion (0,04%) du fait de la proximité au domaine biphasé  $M_{23}C_6 + \gamma$  (cf. figure 3.9). Ce phénomène est difficile à expliquer : il ne peut en effet s'agir d'une surévaluation de la valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}$ , la germination du NbC s'étant achevée avec succès. A partir de ces constats, nous ne pouvons conclure qu'en un vraisemblable artéfact de simulation.





**Figure 3.9** – Diagramme d'équilibre pseudo-binaire en fonction de la teneur en niobium pour la composition chimique de l'austénite de l'alliage AM1 (Thermo-Calc).

### 3.2.3 Influence d'autres éléments d'alliage (Ti-W, V)

Le carbone, le chrome et le niobium sont les principaux acteurs de la précipitation secondaire dans les alliages HP. Néanmoins, d'autres éléments d'alliage présents dans l'austénite peuvent participer à la formation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC. Nous avons choisi d'étudier l'influence du vanadium et d'ajouts combinés de titane et de tungstène sur la précipitation des carbures secondaires. Ce choix a été motivé par le caractère fortement carburigène de ces éléments, qui sont connus pour former des carbures de type  $M(Ti, V, Ta, Hf...)C$ , semblables au NbC. Dans la littérature, le rôle du titane et du tungstène vis-à-vis de la précipitation secondaire n'a toutefois été que très peu abordé, tandis qu'aucune étude mentionnant la présence de vanadium dans les alliages HP n'a pu être référencée.

#### 3.2.3.a Effet des ajouts de titane et tungstène

De nombreuses études s'accordent sur le fait que le rôle du titane est bénéfique au sein des alliages HP : sa présence dans le carbure primaire NbC ralentit la transformation de ce dernier en la phase G, améliorant ainsi la résistance au fluage du matériau (cf. partie 1.1.3). Le tungstène semble avoir un effet complémentaire, sa ségrégation aux interfaces carbure/matrice ralentissant l'apparition de la phase G. De plus, un affinement global de la précipitation secondaire ainsi qu'un degré de coalescence des carbures primaires moins avancé au sein d'alliages HP contenant le titane et le tungstène a pu être constaté [15, 36]. Sur la base de ces résultats, nous avons choisi d'étudier la précipitation secondaire au sein d'un alliage HP modèle,

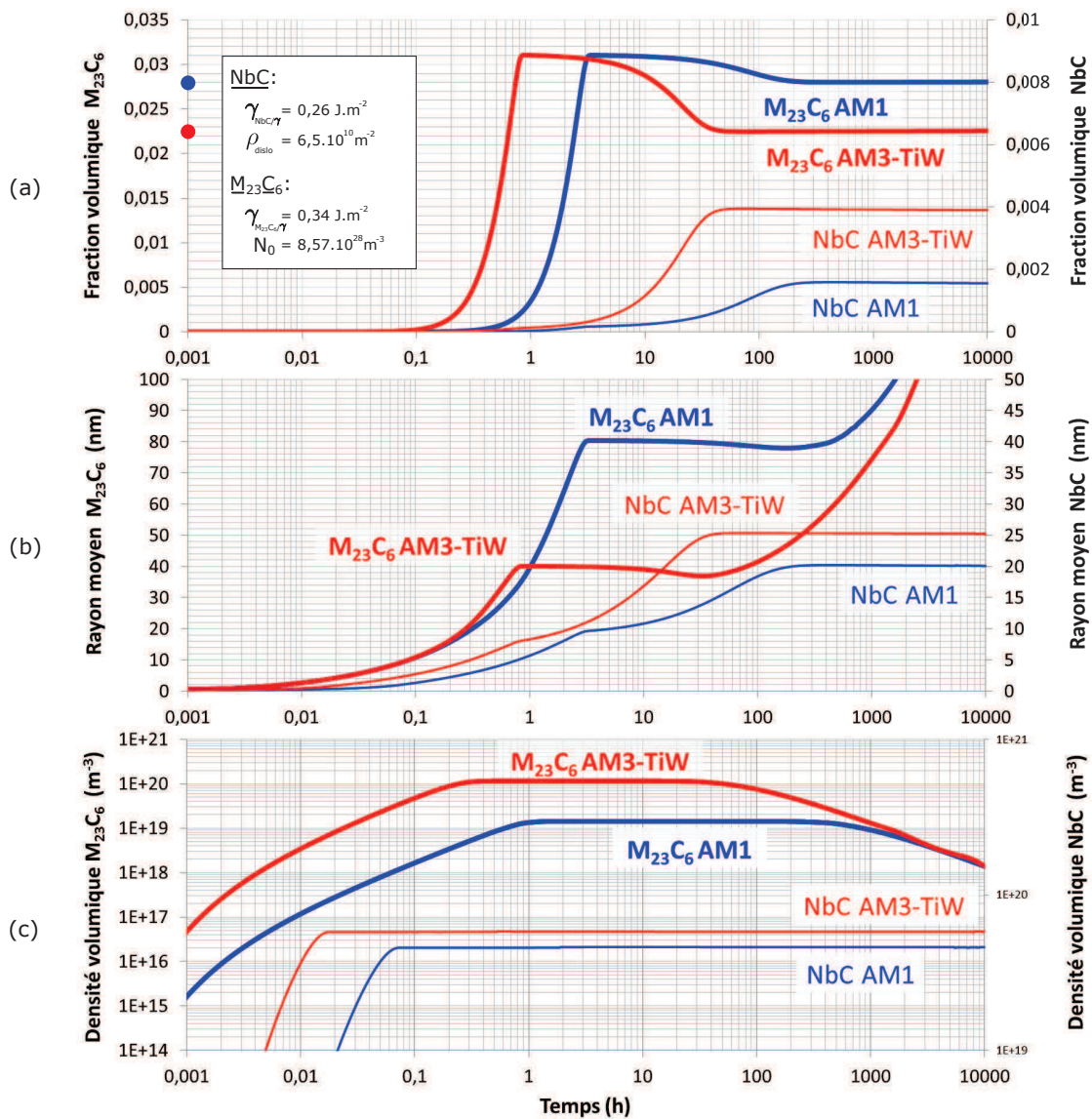
nommé AM3-TiW, de composition similaire à celui étudié par Alvino *et al.* [36]. La composition chimique de l'austénite de l'alliage AM3-TiW, calculée via le modèle de Gulliver-Scheil à partir de la composition mesurée de l'alliage, est donnée dans le tableau 3.2. Au regard des faibles teneurs en titane et en tungstène de la matrice, nous pouvons en déduire que ces deux éléments participent activement à la formation des carbures primaires lors de la solidification.

**Tableau 3.2** – Compositions chimiques de l'austénite des alliages AM1 et AM3-TiW en fin de solidification, calculées via le modèle de Gulliver-Scheil intégré au logiciel Thermo-Calc (% massiques).

		Fe	Ni	Cr	C	Nb	Si	Mn	Mo	Ti	W
<b>AM1</b>	Alliage	36,68	35,40	25,10	0,48	0,60	0,96	0,73	0,05	-	-
	Matrice	41,21	29,8	26,3	0,16	0,13	0,42	1,9	0,08	-	-
<b>AM3-TiW</b>	Alliage	32,75	37,80	25,70	0,51	0,61	0,98	0,74	0,06	0,16	0,69
	Matrice	37,42	33,6	26,0	0,15	0,13	0,55	2,0	0,08	0,04	0,03

La figure 3.10 présente les résultats de simulations de la précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC dans l'alliage AM3-TiW.

La germination du  $M_{23}C_6$  est plus rapide au sein de cet alliage : le nombre de précipités atteint sa valeur maximale au bout d'environ 30 minutes de vieillissement, contre 1 heure pour l'alliage AM1 (cf. figure 3.10 (c)). La croissance des précipités est toujours très rapide : comme dans le cas de l'alliage AM1, les simulations suggèrent que la fraction volumique du  $M_{23}C_6$  atteint d'abord une valeur supérieure à la valeur d'équilibre, avant de subir une dissolution partielle au profit de la croissance du NbC. La précipitation du  $M_{23}C_6$  est considérablement plus fine au sein de l'alliage AM3-TiW, sa fraction volumique étant plus faible et le nombre de précipités plus important que dans l'alliage de composition standard. Le rayon des particules atteint en effet 40 nm en fin de croissance, soit la moitié de sa valeur au sein de l'alliage AM1 (cf. figure 3.10 (b)). Ce phénomène est vraisemblablement dû au tungstène présent dans la matrice et qui participe à la formation du  $M_{23}C_6$ . En effet, les évolutions des teneurs en chrome et en tungstène, qui affichent le même profil, sont révélatrices de la participation de ces éléments à la formation du  $M_{23}C_6$  (cf. figure 3.11). Cette finesse favorise un démarrage rapide de la coalescence, les petits précipités ayant tendance à se dissoudre en faveur des gros, d'autant plus que les distances de diffusion sont raccourcies, la précipitation étant plus dense (cf. figure 3.10 (c)).

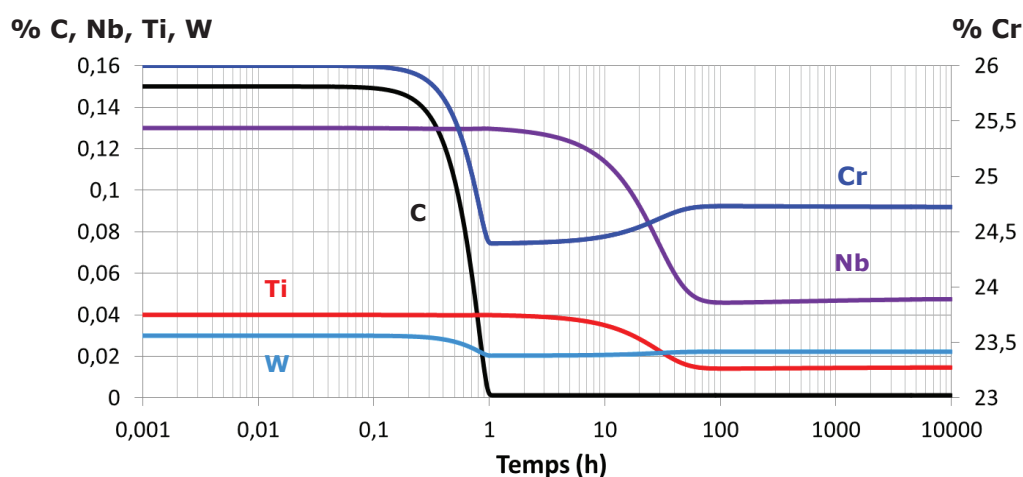


**Figure 3.10** – Simulation de la précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC dans l'austénite lors du vieillissement des alliages AM3-TiW et AM1 à  $750^\circ\text{C}$  pendant 10 000 h. Evolutions (a) de la fraction volumique, (b) du rayon moyen et (c) de la densité volumique des précipités.

Nos résultats montrent que la cinétique de précipitation du NbC est également accélérée par les ajouts de titane/tungstène : l'étape de germination s'achève après 1 minute de vieillissement, contre 4 minutes pour l'alliage AM1. En raison de sa grande affinité pour le carbone, le titane représente une force motrice supplémentaire pour la germination du carbure NbC. Un calcul thermodynamique effectué via Thermo-Calc confirme en effet qu'à  $750^\circ\text{C}$  et pour la composition de l'austénite, le carbure NbC contient près de 10% atomiques de titane. Pour cette raison, nous observons une augmentation du nombre de germes, qui résulte en la hausse du taux de germination des deux carbures. La cinétique de croissance du NbC est également plus rapide au sein de l'alliage AM3-TiW, encore une fois accélérée par un taux de germination plus important. L'état d'équilibre du système est atteint au bout de

50 h de vieillissement pour l'alliage AM3-TiW alors que 300 h sont nécessaires dans le cas de l'alliage AM1.

La présence de titane et de tungstène dans l'austénite favorise la précipitation du carbure NbC, au détriment du  $M_{23}C_6$  : la fraction volumique d'équilibre du NbC est plus élevée au sein de l'alliage AM3-TiW que dans l'alliage AM1 (0,39% contre 0,15% respectivement). La figure 3.11 souligne la similarité que présentent les évolutions des teneurs en titane et en niobium au sein de la matrice au cours du temps. Nous distinguons en effet pour ces deux éléments une diminution à partir d'une heure de vieillissement, coïncidant avec l'augmentation de la fraction volumique du carbure NbC (cf. figure 3.10 (a)). La hausse de la fraction volumique du NbC se traduit par un rayon moyen des précipités plus important. Toutefois, le nombre de particules étant lui aussi plus élevé, cette augmentation de taille reste limitée, le rayon moyen en fin de croissance n'augmentant en effet que de 5 nm.

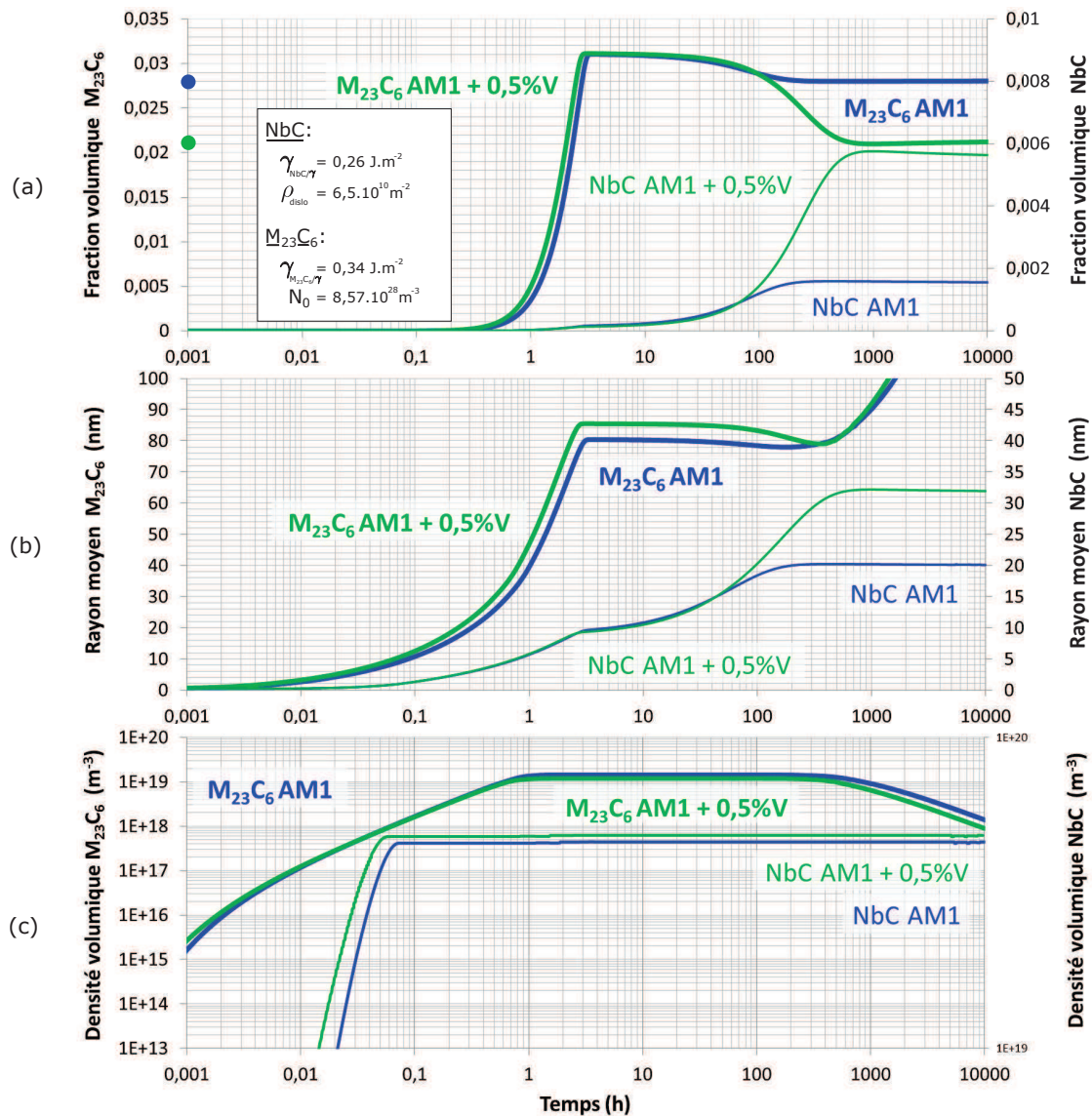


**Figure 3.11** – Evolution des teneurs en titane, tungstène, carbone et niobium de la matrice au cours de la précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC dans l'alliage AM3-TiW.

### 3.2.3.b Effet de l'ajout de vanadium

Le vanadium est un élément présentant une forte affinité pour les éléments interstitiels tels que le carbone et l'azote. On le retrouve fréquemment dans les aciers sous forme de fins carbonitrides durcissants de type  $V(C,N)$ , associés aux carbonitrides  $Nb(C,N)$  et  $Ti(C,N)$  [65–67]. Le carbure de vanadium VC présente une structure c.f.c similaire à celle du NbC, avec un paramètre de maille inférieur à ce dernier (4,16 Å [68] contre 4,44 Å). Le désaccord paramétrique théorique entre le carbure VC et l'austénite est donc inférieur à celui du NbC (14% contre 21% respectivement), ce qui devrait faciliter la précipitation du premier.

L'addition de vanadium dans les alliages HP n'ayant jamais été référencée dans la littérature, nous avons choisi d'étudier son influence sur la précipitation secondaire des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC. Pour ce faire, nous avons simulé la précipitation via TC-PRISMA en ajoutant 0,5% de vanadium à la composition de l'austénite de l'alliage AM1, au détriment de la teneur en fer.

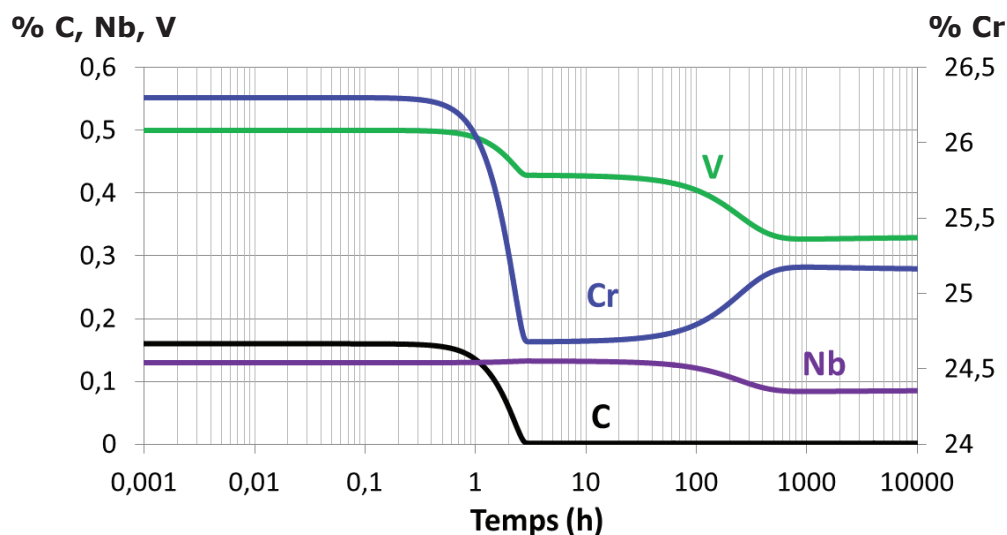


**Figure 3.12** – Simulation de la précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC lors d'un vieillissement à  $750^\circ\text{C}$  pendant 10 000h pour les composition de l'austénite de l'alliage AM1 contenant 0,5% de vanadium et sans vanadium. Evolutions (a) de la fraction volumique, (b) du rayon moyen et (c) de la densité volumique des précipités.

La figure 3.12 présente les résultats de nos simulations. Alors que le titane et le tungstène contribuent respectivement à la formation du NbC et du  $M_{23}C_6$ , le calcul de l'équilibre thermodynamique du système via Thermo-Calc indique la présence du vanadium dans les deux carbures (2,6% dans  $M_{23}C_6$  et 3,6% dans NbC).

Nos simulations confirment cette tendance : la courbe représentant l'évolution de la teneur en vanadium de la matrice présente deux chutes successives, la première correspondant à la formation du  $M_{23}C_6$  et la seconde à celle du NbC (cf. figure 3.13). Il en résulte que l'ajout de vanadium au système entraîne une chute de la fraction volumique d'équilibre du  $M_{23}C_6$  et une forte augmentation de celle du NbC (cf. figure 3.12 (a)). D'une manière globale, la présence de vanadium dans la matrice n'influence que très peu la cinétique de précipitation (cf. figure 3.12 (a)). Dans le cas du  $M_{23}C_6$ , on note toutefois que l'étape de croissance est sensiblement plus précoce que dans l'alliage AM1. Cette tendance est difficilement compréhensible puisque sa germination ne semble pas être affectée par l'ajout de vanadium. La cinétique de précipitation du NbC est quant à elle très semblable pour les deux alliages.

La forte augmentation de la fraction volumique du NbC résulte en une précipitation moins fine (cf. figure 3.12 (b)). Nos simulations prévoient en effet un rayon moyen de 31 nm, contre 20 nm pour AM1). L'augmentation du nombre de précipités induit par la présence du vanadium est trop mince pour représenter un réel intérêt ( $4,9 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  contre  $4,5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ). Nous avons néanmoins choisi d'étudier expérimentalement l'influence du vanadium sur la précipitation secondaire.



**Figure 3.13** – Evolution des teneurs en vanadium, carbone et niobium de la matrice au cours de la précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC dans l'alliage AM1 contenant 0,5% de vanadium.

### 3.3 Résumé

La précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC dans l'austénite a été simulée via le logiciel TC-PRISMA et les effets de quelques éléments d'alliage ont été étudiés. Cette campagne de simulations nous a permis de mieux comprendre le rôle de ces éléments vis-à-vis des mécanismes de germination, de croissance et de coalescence des carbures.

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à l'influence du carbone et du niobium, deux éléments jouant un rôle prépondérant vis-à-vis de la précipitation secondaire. La modification de leurs teneurs au sein de la matrice impacte en effet directement l'équilibre thermodynamique du système.

Tout d'abord, une augmentation de la teneur en carbone entraîne une hausse des fractions volumiques d'équilibre du  $M_{23}C_6$  et du NbC, ainsi qu'une accélération globale de la cinétique de précipitation de ces deux carbures. De plus, le nombre de précipités augmente de manière significative et la population du  $M_{23}C_6$  subit un affinement notable. Ce résultat est très intéressant puisqu'une précipitation fine et dense représente un renforcement de la microstructure à l'encontre du mouvement des dislocations. Néanmoins, une telle configuration tend également à accélérer la coalescence des précipités. Ensuite, une augmentation de la teneur en niobium entraîne l'augmentation de la fraction volumique du NbC, tandis que la fraction du  $M_{23}C_6$  diminue. La cinétique de précipitation du NbC est accélérée et le nombre de particules du NbC est d'autant plus élevé que la sursaturation en niobium de la matrice est forte.

Nous avons par la suite étudié l'influence de nouveaux éléments d'alliage (V, Ti-W) sur la précipitation des carbures secondaires dans l'austénite. Le vanadium est présent dans les carbures NbC et  $M_{23}C_6$ . Sa présence favorise la précipitation du NbC : un ajout de 0,5% de cet élément au sein de la matrice résulte en effet en l'augmentation de la fraction volumique de ce carbure, au détriment du  $M_{23}C_6$ . La précipitation du NbC est ainsi moins fine en présence de vanadium, tandis que le nombre de précipités n'est pas impacté. En contre-partie, la précipitation du  $M_{23}C_6$  est moins abondante qu'au sein des alliages HP ne contenant pas de vanadium. Des ajouts combinés de titane et de tungstène favorisent également la précipitation du NbC, et ce au détriment du  $M_{23}C_6$ . Le titane joue un rôle similaire à celui du vanadium vis-à-vis de la précipitation du NbC, à savoir qu'il entraîne une augmentation du nombre de particules, son effet étant même plus marqué que celui du vanadium. Concernant la précipitation du  $M_{23}C_6$ , les additions de titane et de tungstène entraînent une baisse de la fraction volumique d'équilibre du carbure par rapport aux alliages standards. Toutefois, les simulations suggèrent que la précipitation du  $M_{23}C_6$

est nettement plus fine et dense en présence de titane et de tungstène dans la matrice, malgré le fait qu'elle soit moins abondante.

Au vu des résultats obtenus, plusieurs options s'offraient donc à nous dans l'optique d'atteindre nos objectifs d'optimisation microstructurale. Si l'augmentation des teneurs en carbone et en niobium de la matrice permettrait d'affiner et de densifier la précipitation secondaire, nous n'avons cependant pas réussi à déterminer une composition d'alliage permettant d'obtenir une matrice plus riche en ces éléments. Leur forte implication dans la formation des carbures primaires lors de la solidification rend en effet complexe l'ajustement des teneurs en carbone et en niobium de l'austénite. Notre choix s'est porté sur deux alliages. La composition du premier, allié au vanadium et nommé AM2-V, a été calculée à l'aide du modèle de Gulliver-Scheil à partir de la composition de la matrice souhaitée. La composition du deuxième alliage, nommé AM3-TiW, a été ajustée sur la base de résultats issus de la littérature [36]. Les compositions chimiques de ces deux matériaux sont données dans le tableau 3.3).

Dans la suite du manuscrit, une étude expérimentale de la précipitation secondaire au sein des alliages AM2-V et AM3-TiW sera présentée. Les caractéristiques microstructurales de ces deux matériaux seront comparées à celles de l'alliage de référence AM1.

**Tableau 3.3** – *Compositions chimiques des alliages AM2-V et AM3-TiW calculées via le modèle de Gulliver-Scheil intégré au logiciel Thermo-Calc (% massiques).*

	Fe	Ni	Cr	C	Nb	Si	Mn	Mo	V	Ti	W
<b>AM2-V</b>	36,32	35,40	25,10	0,50	0,65	0,96	0,73	0,04	0,30	-	-
<b>AM3-TiW</b>	32,75	37,80	25,70	0,51	0,61	0,98	0,74	0,06	-	0,16	0,69





# 4 Microstructure des alliages modèles à l'état brut de coulée

## Sommaire

- 4.1 Validation du procédé d'élaboration des alliages modèles : Comparaison avec un alliage industriel (AI)
- 4.2 Caractérisation des alliages modèles AM2-V et AM3-TiW
- 4.3 Résumé

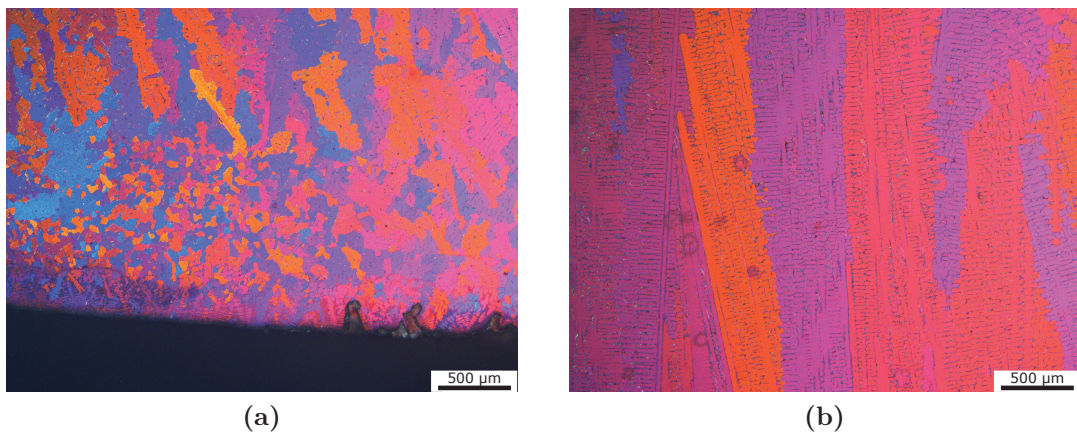
## 4.1 Validation du procédé d'élaboration des alliages modèles : Comparaison avec un alliage industriel (AI)

La microstructure brute de coulée des alliages HP a été optimisée pour résister aux phénomènes de fluage à haute température. L'obtention d'une telle microstructure est due à la solidification rapide qu'engendre le procédé d'élaboration par coulée centrifuge. Ce procédé est différent de celui utilisé au laboratoire pour la coulée des alliages modèles (cf. partie 2.1). Il est donc nécessaire de vérifier la possibilité d'obtenir une microstructure dendritique similaire à celle des alliages industriels. La stabilisation du carbure  $M_7C_3$  à l'état brut de coulée est un critère crucial, et nécessite un refroidissement suffisamment rapide pour éviter l'apparition du  $M_{23}C_6$  lors de la solidification. Dans un premier temps, l'alliage AM1 a ainsi été comparé à l'alliage industriel AI afin de valider la capacité du procédé à reproduire la microstructure typique des alliages HP. Les alliages AM2-V et AM3-TiW ont par la suite été caractérisés.

## 4.1.1 Structures à l'état brut de coulée

### 4.1.1.a Macrostructure

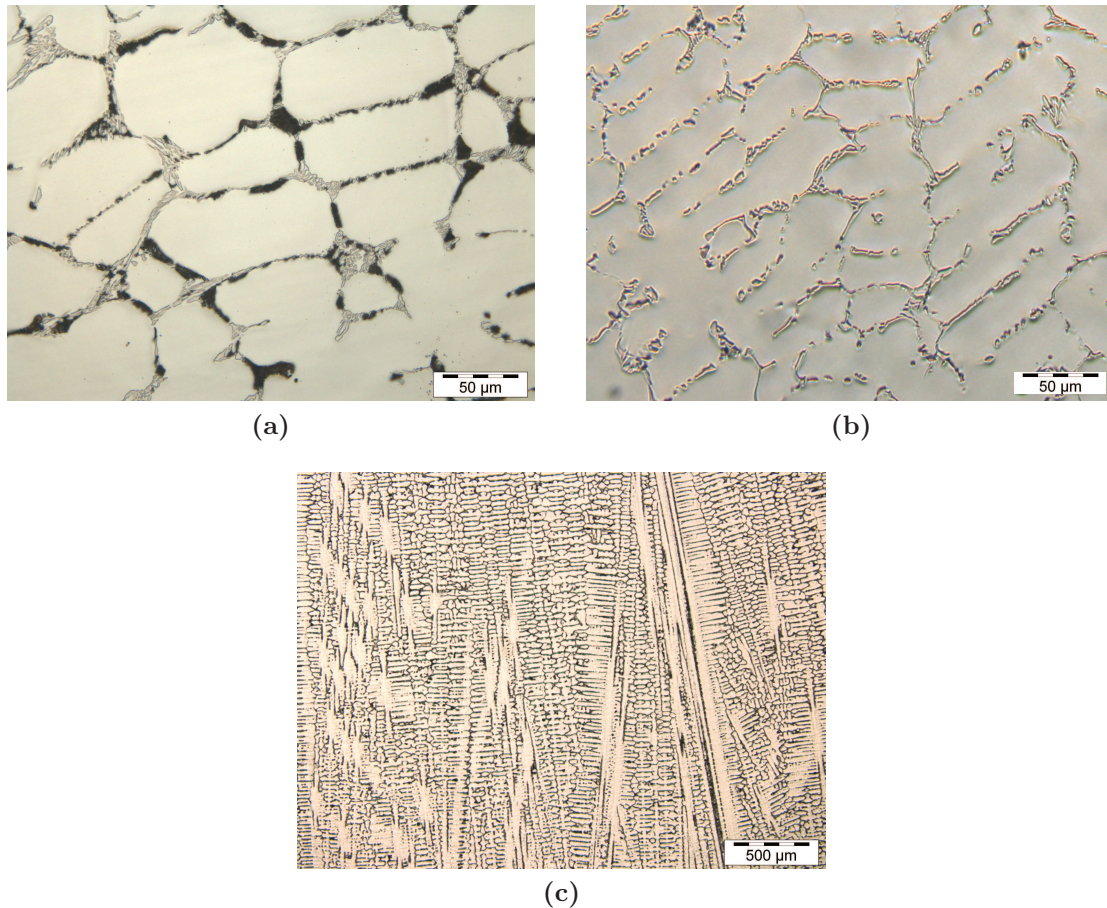
La macrostructure des alliages modèles est très hétérogène au sein du lingot (cf. figure 4.1). La partie inférieure étant la première à solidifier au contact de la nacelle, elle est caractérisée par une structure de grains plutôt équiaxe. La zone centrale est quant à elle constituée de grains colonnaires, larges de quelques centaines de microns en moyenne et orientés perpendiculairement à la surface, dans la direction du gradient de température lors de la solidification. La figure 4.1 illustre la différence de morphologie granulaire entre la partie extérieure et le coeur du lingot. Au sein des grains, nous pouvons distinguer la présence de dendrites orientées dans la même direction que ceux-ci. Globalement, la macrostructure de l'alliage modèle est donc très similaire à celle des alliages issus de la coulée centrifuge, mis à part la taille de grains, qui atteint typiquement quelques millimètres au sein de ces derniers.



**Figure 4.1** – Macrostructure de l'alliage modèle AM1 à l'état brut de coulée : (a) Grains équiaxes au niveau de la partie extérieure du lingot (b) Grains colonnaires au coeur du lingot. Microscopie optique en lumière polarisée.

A une échelle plus fine, les espaces inter-dendritiques apparaissent décorés de deux phases primaires, enchevêtrées mais néanmoins nettement distinguables par leur contraste (cf. figure 4.2 (a)). La phase claire affiche la fine structure lamellaire caractéristique des carbures primaires  $M_7C_3$  et NbC. La phase sombre présente un aspect plus globulaire, certains îlots pouvant atteindre une taille de  $10\mu\text{m}$ . Ce réseau est plus ou moins continu selon la localisation dans le lingot. En effet, certaines zones sont caractérisées par des "cellules" dendritiques régulières et continues, dont le diamètre moyen avoisine  $50\mu\text{m}$ . La microstructure dans ces zones est très similaire à celle de l'alliage industriel. D'autres zones sont néanmoins caractérisées par des cellules plus discontinues, de géométrie plus allongée, voire par l'absence totale de cellules sur des bandes de plusieurs millimètres de longueur, typiquement

au niveau des joints de grains. La figure 4.2 rend compte de cette hétérogénéité microstructurale. En dépit de ces quelques différences, la macrostructure de grains colonnaires et la microstructure dendritique de l'alliage AM1 présentent, d'un point de vue morphologique, une grande similarité avec celles de l'alliage AI, issu de la coulée centrifuge. Nous nous sommes par la suite penchés sur l'étude des phases présentes aux espaces inter-dendritiques.

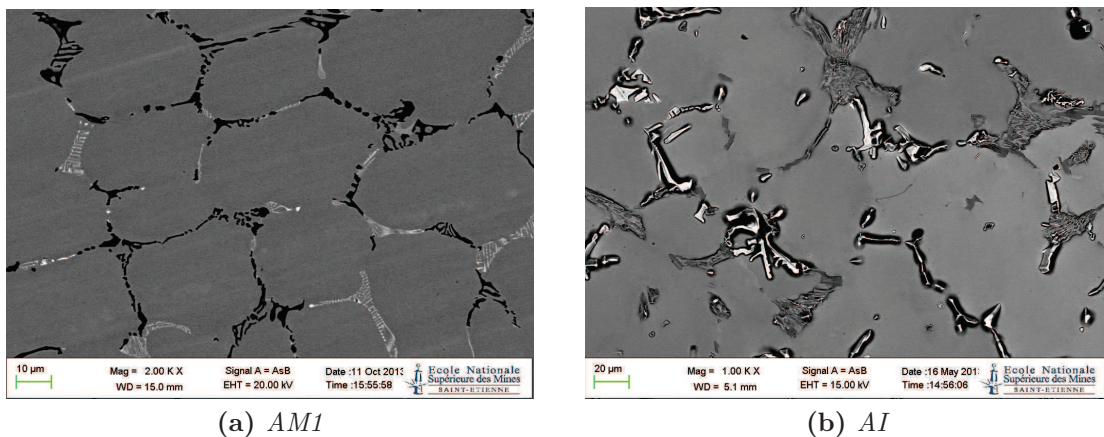


**Figure 4.2** – Observations en microscopie optique des alliages modèles rendant compte de l'hétérogénéité des microstructures à l'état brut de coulée. (a,c) Alliage AM2-V (b) Alliage AM3-TiW.

##### 4.1.1.b Microstructure

Afin de déterminer la nature des phases présentes à l'état brut de coulée, nous avons analysé les alliages modèles au microscope électronique à balayage. Tout d'abord, les observations confirment la présence de deux phases distinctes formant un réseau relativement continu aux espaces inter-dendritiques, à l'image de celui que constituent les carbures primaires NbC et  $M_7C_3$  au sein de la microstructure des alliages HP issus de la coulée centrifuge.

Ce réseau présente néanmoins un aspect plus fragmenté au sein de l'alliage AI (cf. figure 4.3). La phase claire est caractérisée par une morphologie lamellaire très fine et un numéro atomique élevé : il s'agit vraisemblablement du carbure NbC. Sa morphologie, décrite par certains auteurs comme ressemblant à "l'écriture chinoise", est nettement plus fine et plus continue qu'au sein de l'alliage AM1. Concernant la phase sombre, alors qu'elle montrait un aspect globulaire lors des premières observations en microscopie optique, sa morphologie se révèle très semblable à celle affichée par les carbures primaires  $M_7C_3$  au sein de la microstructure de l'alliage industriel.



**Figure 4.3** – Microstructures brutes de coulée de l'alliage modèle AM1 et de l'alliage industriel AI. Imagerie MEB en contraste des électrons rétrodiffusés.

Le tableau 4.1 présente les résultats de mesures de la composition chimique de la matrice et des deux phases inter-dendritiques par analyse EDX, ainsi que les compositions des carbures  $M_7C_3$  et NbC, calculées via le modèle de Gulliver-Scheil de Thermo-Calc pour la composition de l'alliage AM1.

La phase claire est très riche en niobium (71% en moyenne). Au regard des résultats moyens de nos mesures, elle semble également contenir d'importantes quantités de fer (9%), chrome (10%) et nickel (7%). Néanmoins, les particules les plus imposantes que nous avons analysé affichent des teneurs en ces éléments plus faibles, quoique toujours présentes (5% Cr, 4% Fe, 2% Ni). Il est donc raisonnable de supposer que le signal chimique de la matrice ait pu se manifester pour nombre des particules analysées, probablement dû à leur finesse. Notons toutefois que les teneurs en fer et en nickel sont inférieures à celle du chrome, ce qui suggère qu'une faible quantité de cet élément est contenue dans cette phase, en accord avec le calcul thermodynamique de la composition chimique du NbC. Enfin, le silicium et le molybdène y sont également présents en faible proportion, contrairement aux prévisions de Thermo-Calc.

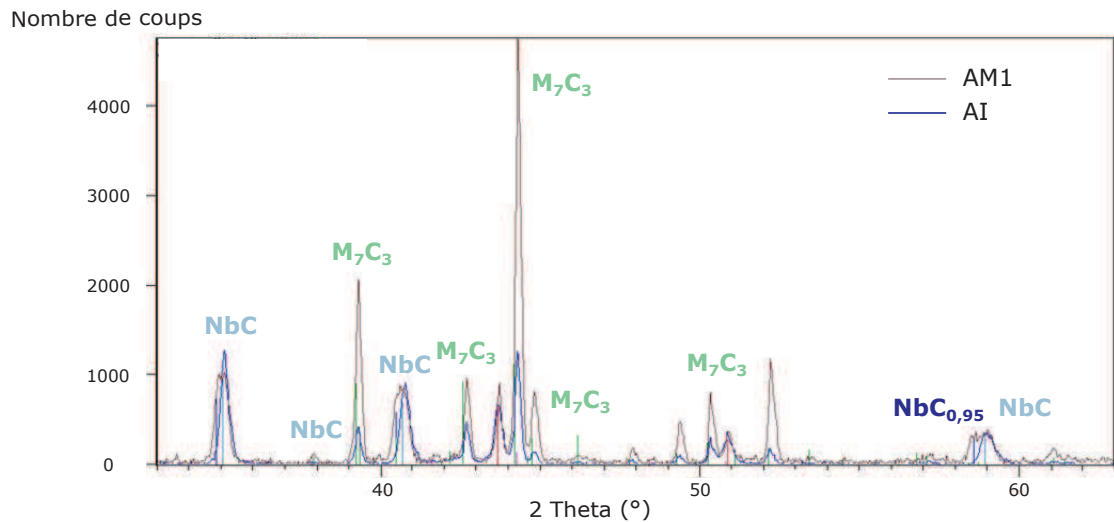
La phase sombre est très majoritairement constituée de chrome (86% en moyenne). Nous pouvons affirmer que cette phase contient aussi une quantité non-négligeable de fer (9%). Lors de nos analyses, le signal de cet élément apparaît en effet de manière systématique, et il ne peut provenir de la matrice : si tel était le cas, la teneur en nickel serait bien supérieure aux 1% mesurés. Enfin, la composition moyenne calculée suggère la présence de faibles quantités de niobium et de silicium au sein de la phase sombre. Le niobium a été détecté à hauteur de 1% à 3% dans tous les précipités analysés, alors que le silicium en était parfois absent, en particulier lorsque la teneur en niobium était faible : il n'est donc pas à exclure qu'une faible partie du signal recueilli provienne de la matrice. Au regard des compositions calculées via Thermo-Calc, la phase sombre semble chimiquement plus proche du carbure  $M_7C_3$  que du  $M_{23}C_6$ .

**Tableau 4.1** – *Compositions moyennes des phases primaires au sein de l'alliage AM1, mesurées par analyse chimique EDX et calculées via le modèle de Gulliver-Scheil (TC) pour la composition de AM1 (% massiques normalisés à 100%).*

	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Nb</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>
<b>Matrice</b>	40	29	25	1	2	-	-
<b>Phase claire (MEB)</b>	9	7	10	71	2	-	1
<b>NbC (TC)</b>	< 0.1	< 0.1	0.8	99	-	-	0.1
<b>Phase sombre (MEB)</b>	9	1	86	2	1	1	-
<b><math>M_7C_3</math> (TC)</b>	9.5	0.9	89.2	-	-	0.3	0.1
<b><math>M_{23}C_6</math> (TC)</b>	17.1	4.7	76.7	-	-	0.9	0.6

Ces deux carbures possédant des structures cristallines différentes, nous avons choisi pour les différencier d'utiliser les techniques de diffraction (DRX et EBSD). La figure 4.4 présente les résultats des mesures de diffraction menées sur les poudres extraites des alliages AM1 et AI. Les diffractogrammes de ces deux alliages sont identiques à quelques détails près. Aucune trace du carbure  $M_{23}C_6$  n'a pu être mise en évidence, certains pics théoriques de cette phase étant absents et d'autres communs avec ceux du  $M_7C_3$ . Les pics associés au carbure NbC dans l'alliage AM1 apparaissent dédoublés : ce phénomène pourrait suggérer l'existence de deux populations de carbures présentant des paramètres de maille différents. Les phases sombre et claire observées précédemment correspondent bien aux carbures  $M_7C_3$  et NbC, dont les données cristallographiques sont résumées dans le tableau 4.2.

Bien que le  $M_{23}C_6$  n'ait pas été détecté lors de cette analyse, la formation d'une faible quantité de ce carbure au cours de la solidification ne peut pas être exclue. Nous avons ainsi inspecté le réseau de carbures primaires par analyse EBSD afin d'en déceler d'éventuelles traces.



**Figure 4.4** – Diffractogrammes des poudres de carbures primaires des alliages AM1 et AI.

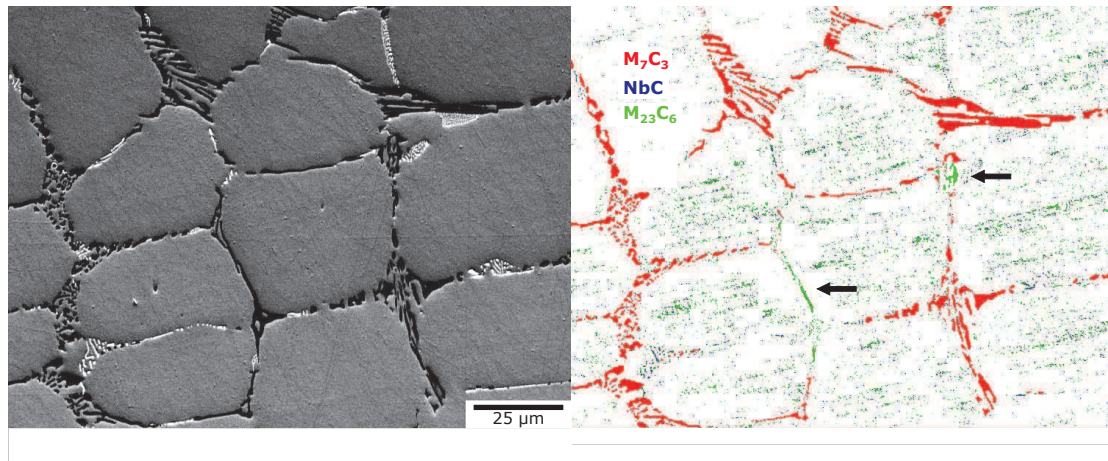
**Tableau 4.2** – Données cristallographiques des phases détectées par diffraction des rayons X sur les poudres issues de la dissolution des alliages AM1 et AI.

	Phase	Structure	Paramètres de maille (Å)
AM1	Austénite	c.f.c	a = 3,59
	NbC / NbC <sub>0,95</sub>	c.f.c	a = 4,44 / a = 4,46
	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Orthorhombique	a = 4,52, b = 7,01, c = 12,14
AI	Austénite	c.f.c	a = 3,59
	NbC	c.f.c	a = 4,43
	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Orthorhombique	a = 4,52, b = 7,01, c = 12,14

La figure 4.5 présente une cartographie EBSD de la microstructure de l'alliage AM1 à l'état brut de coulée. L'indexation de la phase claire a été difficile, certainement en raison de sa finesse. Elle a néanmoins été ponctuellement identifiée comme le carbure NbC, de structure c.f.c. Dans la totalité des cartographies réalisées au sein de cet alliage, la phase sombre a été identifiée au carbure M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, de structure orthorhombique. Le carbure M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (c.f.c) n'a été détecté que très rarement et dans d'infimes proportions au sein de la microstructure (cf. figure 4.5). Le procédé d'élaboration des alliages modèles semble donc bel et bien en mesure de reproduire la microstructure caractéristique des alliages HP.

Il peut paraître surprenant d'observer des carbures indexés au sein des cellules dendritiques alors qu'aucune précipitation secondaire n'est visible en imagerie MEB.

En effet, nous avons exclu l'austénite des phases prises en compte dans un souci de simplification de l'indexation. Ainsi, la similitude cristallographique de la matrice avec les phases NbC et  $M_{23}C_6$  explique certainement la présence de ces deux dernière phases au coeur des cellules.



**Figure 4.5** – Cartographie EBSD de la microstructure brute de coulée de l'alliage AM1. Les flèches indiquent les carbures identifiés comme le  $M_{23}C_6$ .

## 4.2 Caractérisation des alliages modèles AM2-V et AM3-TiW

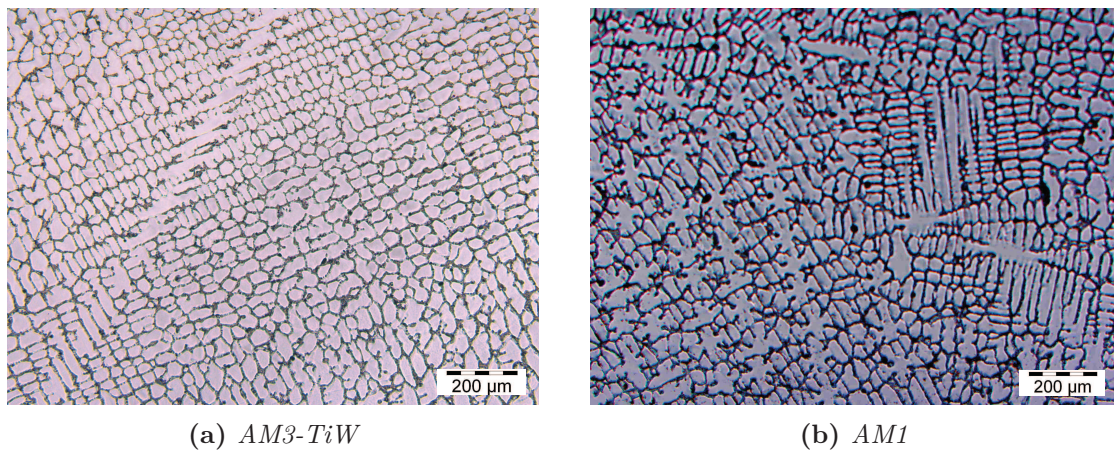
L'étude de l'alliage AM1 a montré la capacité du procédé d'élaboration des alliages modèles à reproduire une microstructure similaire à celle de l'alliage AI, issu de la coulée centrifuge. Ce résultat nous a permis d'utiliser ce moyen de fabrication pour l'analyse des alliages AM2-V et AM3-TiW.

### 4.2.1 Alliage AM3-TiW

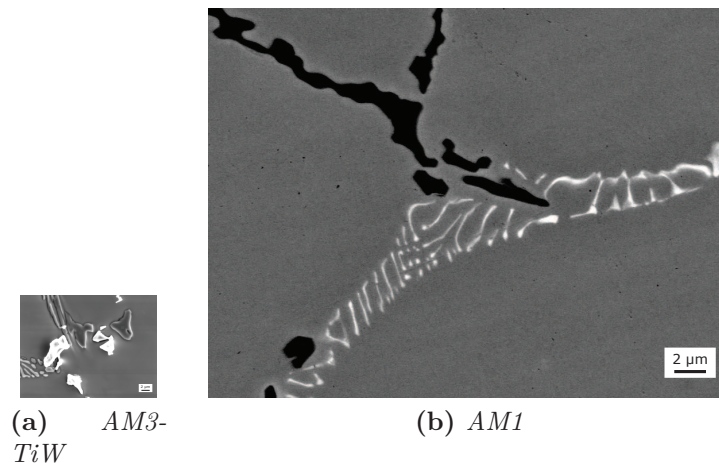
Les observations à faible grandissement de la microstructure de l'alliage AM3-TiW révèlent un réseau de carbures plus continu et régulier qu'au sein de l'alliage AM1 (cf. figure 4.6). La forme et la dimension des cellules dendritiques restent cependant plutôt analogues. Si le carbure  $M_7C_3$  présente une structure lamellaire similaire à celle observée au sein des alliages standards caractérisés précédemment, la morphologie du carbure de type NbC semble être impactée par les ajouts de titane et de tungstène. En effet, le NbC présente un aspect plus fragmenté et massif au sein de l'alliage AM3-TiW (cf. figure 4.7). Cette morphologie, très semblable à celle observée au sein de l'alliage AI, qui contient également une faible quantité de titane (cf. figure 4.3), est certainement due à la présence de cet élément dans l'alliage.



Certains résultats de la littérature font en effet état d'une certaine fragmentation du carbure NbC au sein d'alliages HP modifiés par des additions de titane. De plus, la participation de cet élément à la formation des carbures de type NbC est bien connue, et a été confortée par les résultats des simulations via Thermo-Calc et TC-PRISMA (cf. chapitre 3).



**Figure 4.6** – Comparaison des microstructures brutes de coulée des alliages modèles AM3-TiW et AM1. Microscopie optique.



**Figure 4.7** – Comparaison de la morphologie des carbures primaires NbC au sein des alliages AM3-TiW et AM1.

Le tableau 4.3 résume les compositions chimiques moyennes des phases primaires, mesurées par analyses EDX locales. Nous constatons dans un premier temps que les teneurs moyennes en niobium et en silicium de la matrice sont étonnamment élevées, comme nous l'avons déjà noté lors de l'analyse chimique de l'alliage AM1. Ces résultats sont surprenants au vu des teneurs en ces éléments au sein de l'alliage. Quant au tungstène et au titane, s'ils sont présents dans l'austénite, leurs teneurs sont trop faibles pour pouvoir être détectées par cette technique.

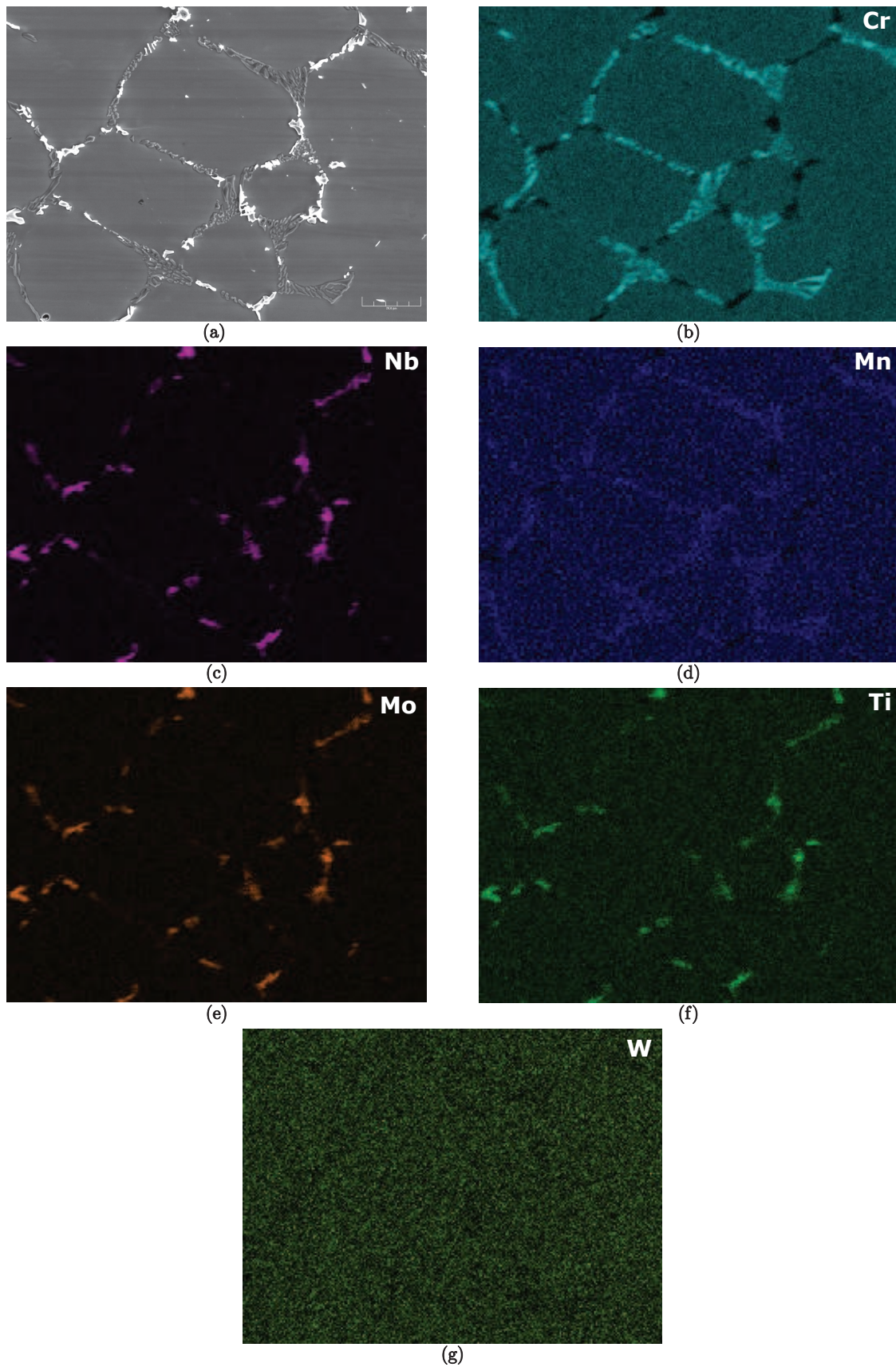
Les carbures NbC analysés affichent une forte teneur en titane ( $\approx 10\%$ ), comme nous nous y attendions, ainsi que de faibles quantités de molybdène, comme c'était le cas dans l'alliage AM1. La morphologie plus massive de ces carbures dans l'alliage AM3-TiW a permis de mieux en isoler le signal chimique. Nous n'avons en effet jamais constaté la présence du fer et du nickel au cours de nos mesures. Il apparaît néanmoins qu'une faible quantité de chrome ( $\approx 2\%$ ) soit contenue dans le NbC : cet élément a en effet été détecté au sein de tous les carbures analysés, en accord avec le calcul thermodynamique via Thermo-Calc (cf. tableau 4.3). Enfin, il semble que le tungstène participe également à la précipitation du carbure NbC, et en proportions supérieures à celles prédites par le calcul.

Mis à part une large majorité de chrome, les carbures de type  $M_7C_3$  sont quant à eux constitués d'une quantité importante de fer ( $\approx 9\%$ ), et de faibles quantités de nickel, de manganèse et de tungstène. A notre surprise, les analyses y ont également détecté la présence de niobium. Il est possible que ce phénomène, déjà observé lors de l'étude de l'alliage AM1, soit dû à l'enchevêtrement des carbures  $M_7C_3$  et NbC au sein du réseau primaire. En effet, malgré les précautions prises lors de nos analyses, il n'est pas à exclure que les signaux des deux phases puissent être mêlés.

**Tableau 4.3** – *Compositions moyennes des phases au sein de l'alliage AM3-TiW brut de coulée, mesurées par analyse chimique EDX et calculées via le modèle de Gulliver-Scheil (TC) pour la composition de AM3-TiW (% massiques normalisés à 100%).*

	Fe	Ni	Cr	Nb	Si	Mn	Mo	Ti	W
<b>Matrice</b>	38	30	27	1	3	-	1	-	-
<b><math>M_7C_3</math> (MEB)</b>	9	1	86	2	-	1	-	-	1
<b><math>M_7C_3</math> (TC)</b>	9	1.2	87.1	-	-	0.2	< 0.1	-	2.4
<b>NbC (MEB)</b>	-	-	2	86	-	-	1	10	1
<b>NbC (TC)</b>	-	-	1.2	88.6	-	-	< 0.1	10.1	< 0.1

Considérant la statistique de mesure relativement faible des analyses locales et le pouvoir de détection limité de cette technique, nous avons réalisé des cartographies EDX afin de mettre en évidence la distribution des éléments au sein de la microstructure (cf. figure 4.8). Ces cartographies confirment la présence du titane et du molybdène au sein des carbures de type NbC (cf. figure 4.8 (a),(b),(c)). Le manganèse semble en revanche contenu dans les carbures  $M_7C_3$ . La distribution du tungstène apparaît comme homogène. Il se peut que cet élément ait ségrégué aux espaces inter-dendritiques lors de la solidification, sans toutefois participer à la formation des carbures primaires [36, 42].



**Figure 4.8** – Cartographies EDX des éléments chimiques au sein de la microstructure de l'alliage AM1 : (a) Imagerie en contraste des électrons secondaires et distribution du (b) chrome (c) niobium (d) manganèse (e) molybdène (f) titane et (g) tungstène.

La figure 4.9 présente le diffractogramme des poudres obtenues par dissolution de l'alliage AM3-TiW. Comme dans le cas de l'alliage AM1, aucune trace du carbure  $M_{23}C_6$  n'a été détectée. Les pics associés au NbC présentent un décalage vers les grands angles par rapport aux diffractogrammes des alliages AM1 et AI, traduisant une diminution du paramètre de maille ( $4,40 \text{ \AA}$  contre  $4,44 \text{ \AA}$ ), très probablement due à la présence du titane.

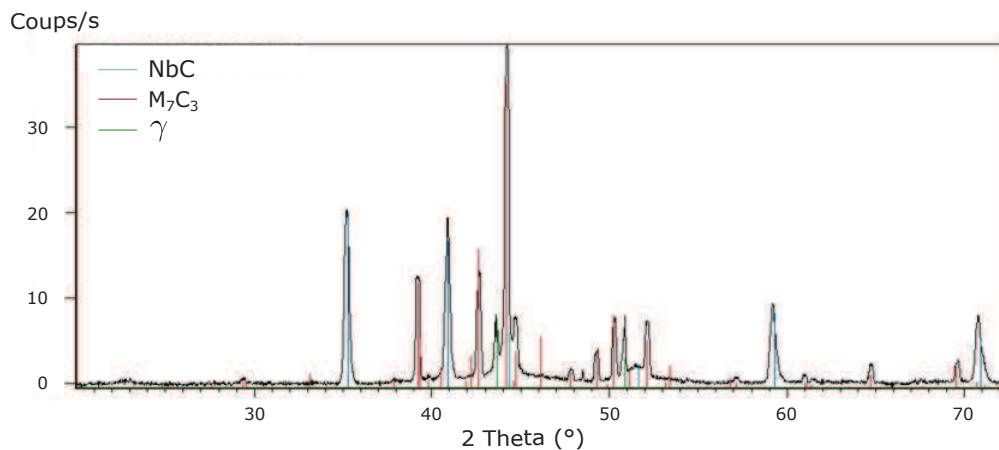


Figure 4.9 – Diffractogramme des poudres de carbures primaires de l'alliage AM3-TiW.

#### 4.2.2 Alliage AM2-V

La microstructure de l'alliage AM2-V est globalement très similaire à celle des alliages AM1 et AM3-TiW. Nous pouvons néanmoins noter une hétérogénéité plus prononcée du réseau de carbures et des cellules dendritiques de dimension légèrement supérieure (cf. figure 4.10). Le NbC primaire affiche la même morphologie lamellaire qu'au sein de la microstructure de l'alliage AM1 : le vanadium n'a donc pas le même effet que le titane sur ce carbure.

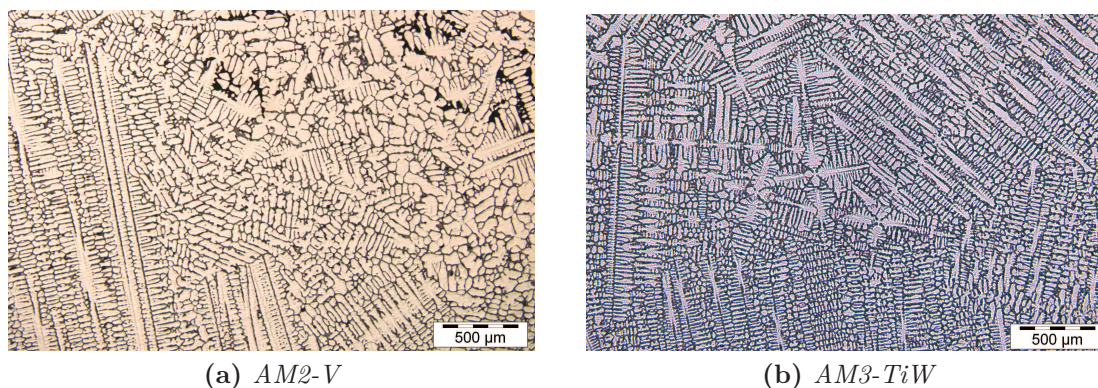
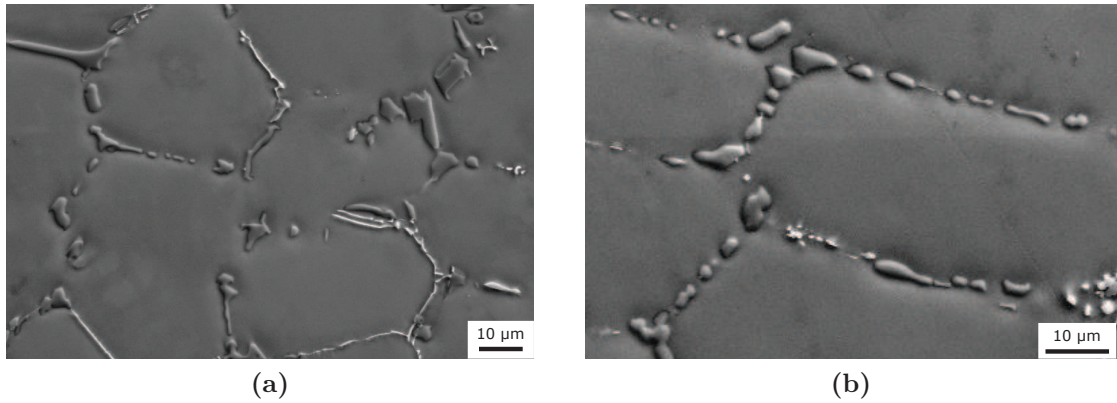
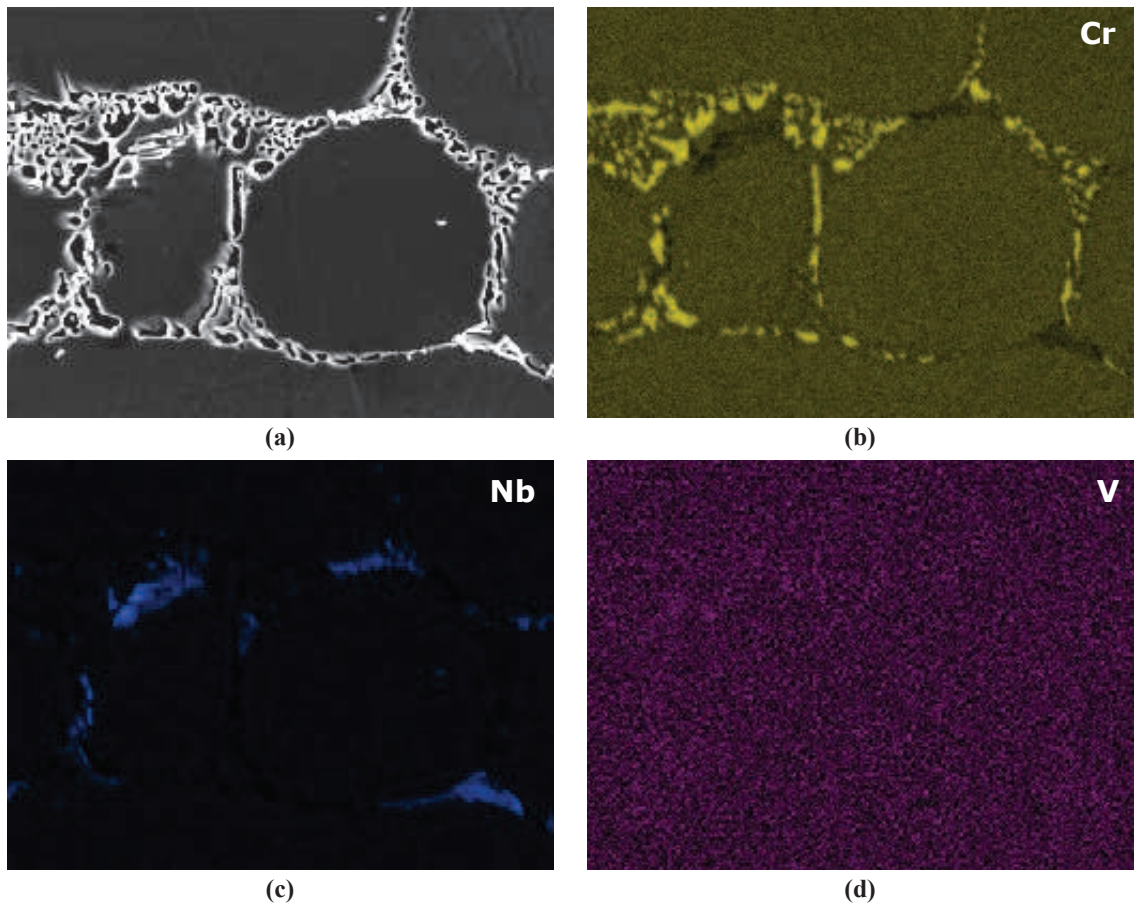


Figure 4.10 – Microstructures des alliages AM2-V et AM3-TiW à l'état brut de coulée. Microscopie optique.

La présence du vanadium semble en revanche influencer la morphologie des carbures de type  $M_7C_3$ . Si ces carbures de chrome étaient en effet jusqu'alors caractérisés par une structure lamellaire, ils présentent régulièrement un aspect plus nodulaire et fragmenté au sein de cet alliage (cf. figure 4.11).



**Figure 4.11** – Microstructure de l'alliage AM2-V à l'état brut de coulée. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.



**Figure 4.12** – Cartographies EDX des éléments chimiques au sein de la microstructure de l'alliage AM2-V : (a) Imagerie en contraste des électrons secondaires et distribution du (b) chrome (c) niobium et (d) vanadium.

Les cartographies EDX de la microstructure de l'alliage AM2-V (cf. figure 4.12) ne révèlent pas de ségrégation importante du vanadium aux espaces inter-dendritiques. Si la distribution de cet élément apparaît en effet plutôt homogène, les carbures primaires semblent toutefois en contenir une quantité plus importante que la matrice. Le calcul via Thermo-Calc de la teneur en vanadium des carbures primaires indique en effet que les phases NbC et  $M_7C_3$  contiennent respectivement 2,4% et 2,2% en fin de solidification. Les analyses EDX locales confirment cette tendance puisqu'elles ont détecté la présence d'une faible quantité de vanadium au sein des carbures primaires (cf. tableau 4.4). Cependant, la teneur mesurée au sein de ces phases étant du même ordre de grandeur que la résolution de l'EDX, ce résultat ne peut être considéré avec fiabilité.

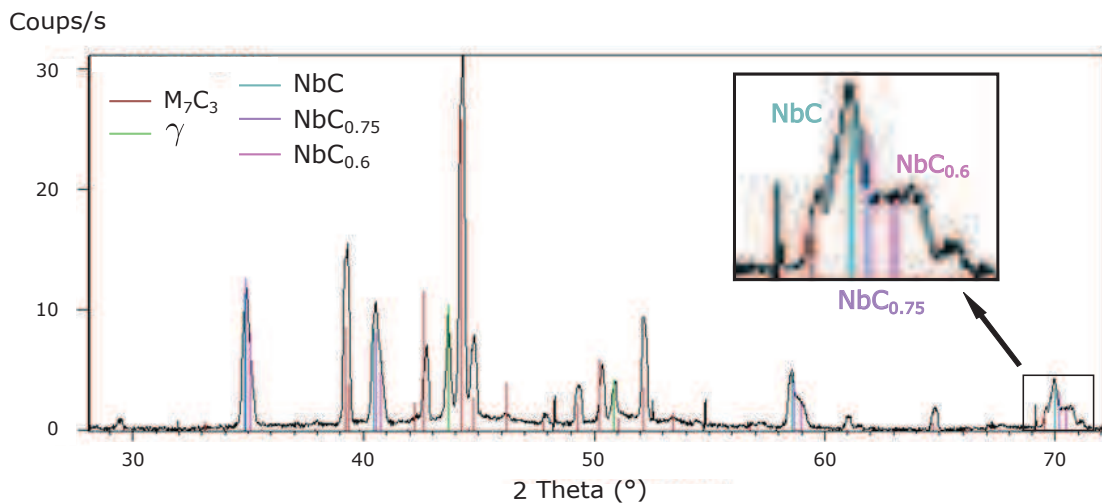
**Tableau 4.4** – *Compositions moyennes des phases au sein de l'alliage AM2-V brut de coulée, mesurées par analyse chimique EDX et calculées via le modèle de Gulliver-Scheil (TC) pour la composition de AM2-V (% massiques normalisés à 100%).*

	Fe	Ni	Cr	Nb	Si	Mn	Mo	V
<b>Matrice</b>	37	30	29	1	2	-	-	-
<b><math>M_7C_3</math> (MEB)</b>	9	1	85	2	1	1	-	1
<b><math>M_7C_3</math> (TC)</b>	9.8	0.7	86.7	-	-	0.5	0.1	2.2
<b>NbC (MEB)</b>	8	6	10	72	2	-	1	1
<b>NbC (TC)</b>	-	-	1	96.5	-	-	0.1	2.4

La figure 4.13 et le tableau 4.5 présentent les résultats des mesures de diffraction des rayons X menées sur les poudres extraites de l'alliage AM2-V. Les carbures de chrome ont été identifiés comme étant la phase  $M_7C_3$ . Le carbure  $M_{23}C_6$  n'a pas été détecté au sein de cet alliage. Plusieurs pics semblent par contre traduire l'existence de plusieurs carbures de niobium de stoechiométries différentes. En effet, si nous pouvons distinguer la signature du carbure NbC, celles de carbures de niobium de type  $NbC_{0.75}$  et  $NbC_{0.6}$  sont également présentes sur le diffractogramme.

L'écart à la stoechiométrie est une propriété connue des carbures des métaux de transition (Ti, V, Nb, Zr, ...). La présence de lacunes sur les sites octaédriques, normalement occupées par le carbone, entraîne une contraction du cristal et donc la diminution du paramètre de maille des carbures de type  $MC_{1-x}$  pour des valeurs croissantes de x [69, 70]. Si nous constatons bien une diminution du paramètre de maille (cf. tableau 4.5), il est toutefois difficile de considérer qu'elle puisse être liée à une sous-stoechiométrie en carbone, le phénomène n'apparaissant pas au sein des autres alliages étudiés.

La structure cristalline de des carbure est sujette à controverse, en particulier celle du  $MC_{0.75}$  (ou  $M_4C_3$ ), que Yvon *et al.* considèrent à la limite entre le monocarbure cubique MC et l'hémicarbure hexagonal  $M_2C$  [71]. Nos mesures ont cependant révélé une structure c.f.c pour chacune des phases sous-stoechiométriques détectées, avec des paramètres de maille inférieurs à celui du NbC (4,428 Å et 4,445 Å contre 4,454 Å). Cette structure est similaire à celle des carbures  $Nb_4C_3$  et  $V_4C_3$  observés par plusieurs auteurs [72–74]. Les paramètres de maille des carbures VC et  $V_4C_3$  étant compris entre 4,16 Å et 4,20 Å [68, 73, 74], il se pourrait donc que la présence du vanadium au sein du carbure NbC puisse expliquer la multiplicité des pics observée sur le diffractogramme 4.13. Cette hypothèse n'a toutefois pas pu être confirmée par nos analyses EDX.



**Figure 4.13** – Diffractogramme des poudres de carbures primaires de l'alliage AM2-V.

**Tableau 4.5** – Données cristallographiques des phases détectées par diffraction des rayons X sur l'alliage AM2-V.

Phase	Structure	Paramètres de maille (Å)
Austénite	c.f.c	a = 3,587
$M_7C_3$	Orthorhombique	a = 4,53, b = 7,01, c = 12,14
NbC	c.f.c	a = 4,454
$NbC_{0.75}$	c.f.c	a = 4,445
$NbC_{0.6}$	c.f.c	a = 4,428

## 4.3 Résumé

L'étude des matériaux modèles a montré qu'il était possible de reproduire la microstructure brute de coulée des tubes issus de la coulée centrifuge dans des conditions industrielles par des techniques de coulée en laboratoire. Cette microstructure est constituée d'une matrice austénitique décorée d'un réseau de carbures de type  $M_7C_3$  et NbC aux espaces inter-dendritiques. La présence du  $M_7C_3$  et l'absence du  $M_{23}C_6$  au sein des alliages modèles coulés était d'une importance capitale. Une telle microstructure est en effet nécessaire au développement de la précipitation secondaire, dont la caractérisation constitue l'objectif principal de notre étude.

Les observations de l'alliage AM3-TiW ont révélé une modification de la morphologie des carbures primaires NbC, certainement due à leur forte teneur en titane, révélée par l'analyse chimique de ces carbures. Nous avons également constaté une modification de la forme du  $M_7C_3$  dans l'alliage AM2-V. L'ajout de cet élément semble s'accompagner d'écarts à la stoechiométrie de certains carbures primaires NbC. Enfin, les analyses chimiques EDX ont montré que le vanadium ne participait pas de manière aussi significative à la formation des carbures primaires. Cet élément est ainsi à priori disponible en solution solide pour participer à la précipitation des carbures secondaires, et notamment à celle du NbC, que nous cherchons à favoriser.





# 5

## Etude des microstructures vieilles

### Sommaire

- 5.1 Précipitation du  $M_{23}C_6$
- 5.2 Précipitation du NbC
- 5.3 Résumé

Les alliages ont été vieillis entre 650 °C et 980 °C, soit la gamme de températures typique auxquelles peuvent être soumis les tubes de vaporeformage en service. La durée de vieillissement a été fixée à 100 h afin faciliter les comparaisons avec les travaux de Maminska [20]. La caractérisation des microstructures vieilles a consisté en la quantification de la précipitation secondaire. Notre attention s'est en particulier portée sur des caractéristiques telles que la densité et la taille des particules au sein des zones de précipitation secondaire (ZPS), au voisinage des anciens carbures primaires.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons les résultats des études menées en parallèle au MEB et au MET. Les observations au MEB nous ont dans un premier temps permis d'avoir une vision globale sur les microstructures, et de disposer d'une bonne statistique de mesure dans l'optique de la quantification de la précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$ . L'étude de la précipitation du carbure NbC a nécessité l'utilisation du MET en raison de sa finesse. Cet outil présente de plus l'avantage de pouvoir identifier la nature des phases précipitées par la diffraction électronique. La géométrie des lames minces étudiées au MET permet également d'analyser les précipités en EDX avec une meilleure résolution qu'au MEB.

### 5.1 Précipitation du $M_{23}C_6$

#### 5.1.1 Caractéristiques globales de la précipitation dans l'alliage AM1

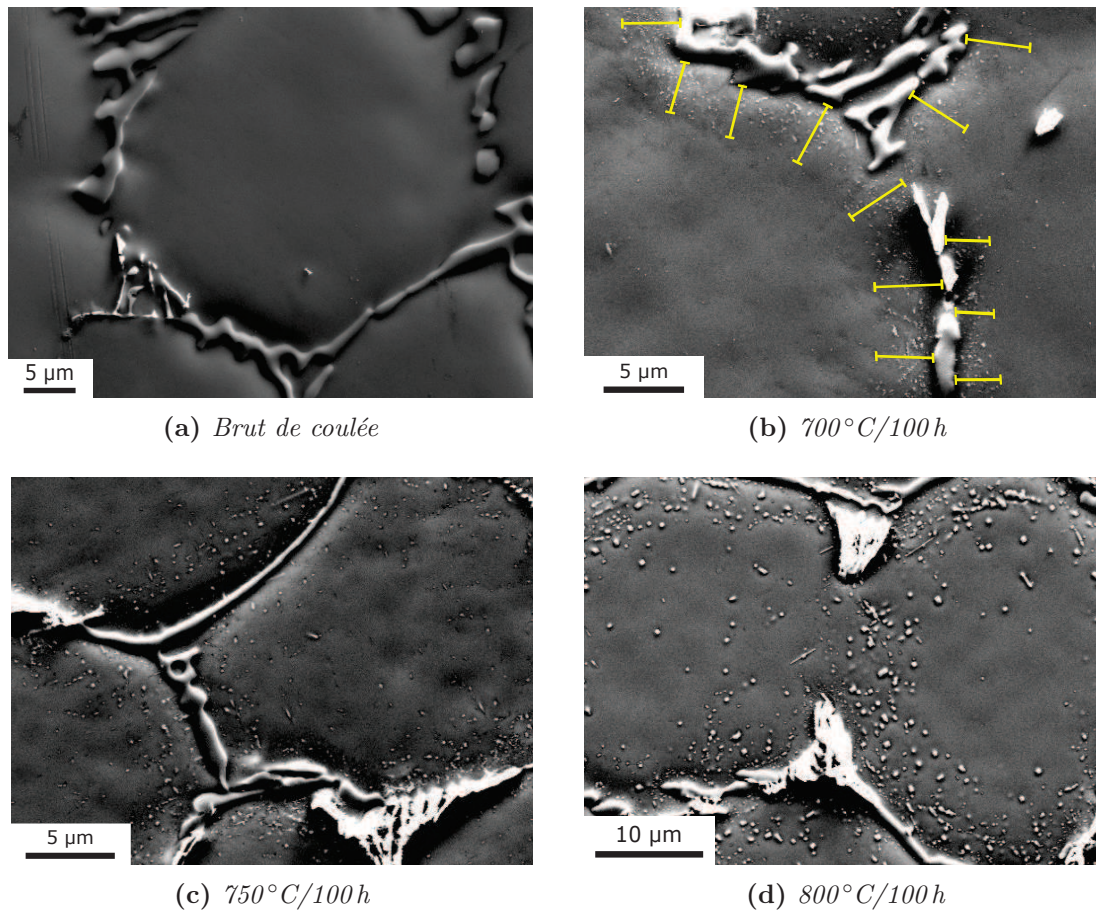
Dans toute la gamme de températures considérée (650 - 980 °C), la transformation du carbure primaire  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  se produit afin que le système atteigne son état d'équilibre.

Cette transformation étant gouvernée par des mécanismes diffusionnels, sa cinétique est d'autant plus rapide que la température est élevée. Certaines études montrent en effet que la transformation du  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  est complète après un vieillissement de 100 h à 900 °C alors qu'il subsiste toujours des traces du  $M_7C_3$  au sein d'un alliage de même composition après plus de 1000 h à 700 °C [18, 20, 30].

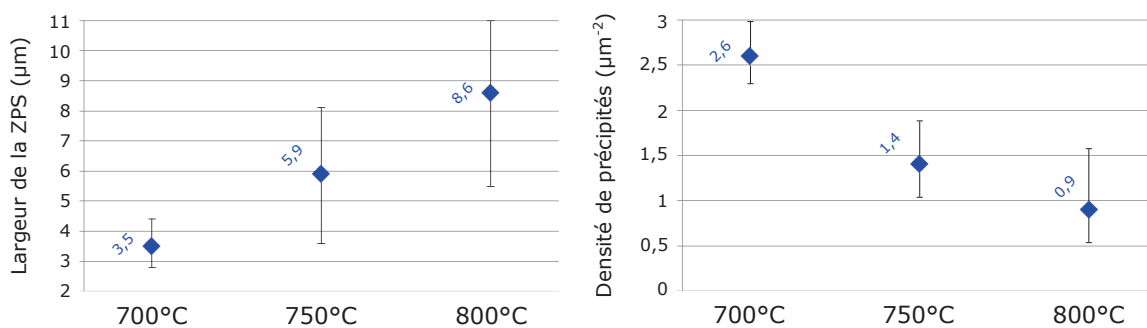
#### 5.1.1.a Influence de la température sur les caractéristiques de la précipitation secondaire

La précipitation secondaire du carbure  $M_{23}C_6$  a pu être observée dans tous les états vieillis étudiés (cf. figure 5.1). Nous avons dans un premier temps étudié la précipitation au sein des alliages AM1 et AI, notre intérêt s'étant d'abord porté sur l'influence de la température sur les caractéristiques de la zone de précipitation secondaire (ZPS). Pour ce faire, une vingtaine de zones, de surface typique  $60 \times 100 \mu\text{m}^2$ , ont été analysées pour chaque état microstructural. Pour les mesures de tailles et de densités surfaciques des précipités, 10 images ont été réalisées au sein des ZPS puis analysées pour chaque état microstructural. Dans le cas du vieillissement à la température la plus basse (700 °C), les zones ciblées étaient ainsi situées à proximité des carbures primaires. La taille des zones étudiées ne nous permet d'observer qu'une population réduite de particules sur les images, mais est néanmoins nécessaire pour que la quantification de la précipitation soit précise et que les particules les plus fines (à l'échelle du MEB) puissent être analysées.

La figure 5.2 montre l'influence de la température de vieillissement sur la largeur de la ZPS et la densité de particules au sein de celle-ci. Nous pouvons constater que la ZPS est d'autant plus large que la température est élevée, en raison de la transformation plus rapide des carbures primaires et de la diffusion accrue du carbone dans la matrice avec les températures croissantes. En parallèle, le nombre de précipités chute de manière significative avec la hausse de température (cf. figure 5.2). Ce phénomène est vraisemblablement dû à une force motrice de germination diminuant avec les températures croissantes, ainsi qu'à une compétition plus poussée entre les processus de germination et de croissance.



**Figure 5.1** – Précipitation secondaire au sein de l'alliage AM1 dans tous les états microstructuraux étudiés. Sur la micrographie (b) est illustré le protocole de mesure de la largeur de la ZPS à partir des carbures primaires en cours de transformation. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

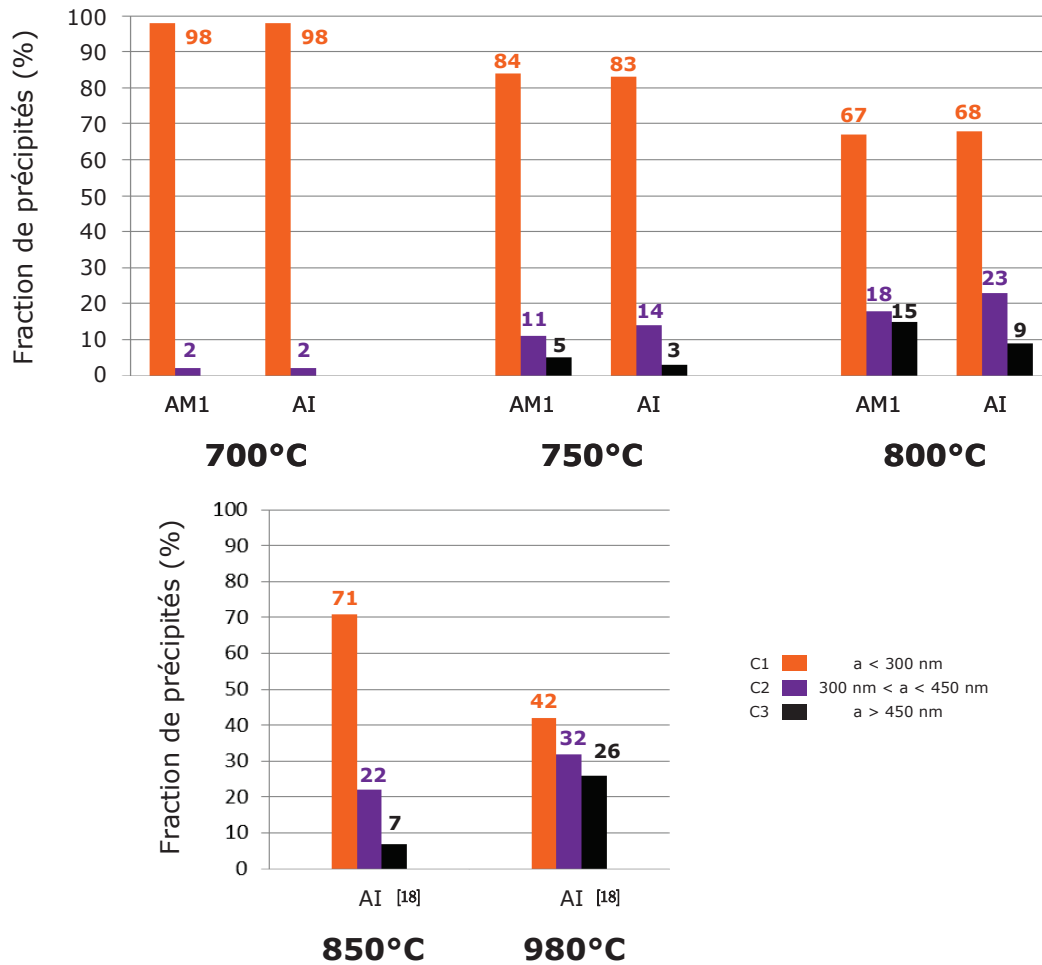


**Figure 5.2** – Influence de la température de vieillissement sur la largeur moyenne de la zone de précipitation secondaire (ZPS) et la densité moyenne de précipités au sein de l'alliage AM1.

La figure 5.3 illustre l'influence de la température de vieillissement sur la distribution des tailles de précipités. Ces derniers ont été classés en trois catégories en fonction de leur taille : la première classe (C1) regroupe les précipités de côté moyen inférieur à 300 nm, la seconde (C2) ceux dont le côté est compris entre 300 et 450 nm et la dernière (C3) ceux dont le côté dépasse 450 nm.

Les résultats concernant les alliages AM1 et AI présentent une très bonne concordance. Un vieillissement de 100 h à une température de 700 °C résulte en une précipitation secondaire très fine et homogène, avec 98% des particules analysées appartenant à la classe C1. A mesure que la température de vieillissement augmente, la taille moyenne des particules devient plus élevée et leur distribution devient plus hétérogène, si bien que 16% des précipités affichent un côté supérieur à 300 nm au sein des échantillons vieillis à 750 °C, contre 33% à 800 °C. Cette augmentation globale de la taille des précipités est due à une croissance d'autant plus intense que la température est élevée. Nous pouvons néanmoins constater que la distribution de tailles des précipités est très semblable dans les états vieillis à 800 °C et 850 °C. Ce résultat est étonnant : nous nous attendions en effet à ce que la croissance des carbures secondaires soit plus avancée à 850 °C. Une explication possible pourrait provenir de la présence d'un plus grand nombre de fins précipités, due à la transformation plus avancée des carbures primaires. Enfin, à 980 °C, nous assistons à une importante chute du nombre de précipités appartenant à la classe C1 (42%).

Les simulations réalisées via TC-PRISMA indiquent que l'état d'équilibre est atteint au bout d'une centaine d'heures à 750 °C pour l'alliage AM1. Ce n'est néanmoins probablement pas le cas des microstructures caractérisées, en particulier celles vieilles à des températures inférieures à 800 °C. En effet, la cinétique de précipitation secondaire dans le matériau est régie par l'apport de carbone dans la matrice depuis les carbures primaires. C'est donc d'abord la cinétique de transformation des carbures  $M_7C_3$  qui gouvernera la cinétique de précipitation du  $M_{23}C_6$ . Les simulations effectuées en amont ne considèrent pas ce relargage limité du carbone : c'est pourquoi les cinétiques calculées sont plus rapides que ce que nous pouvons observer dans nos alliages.



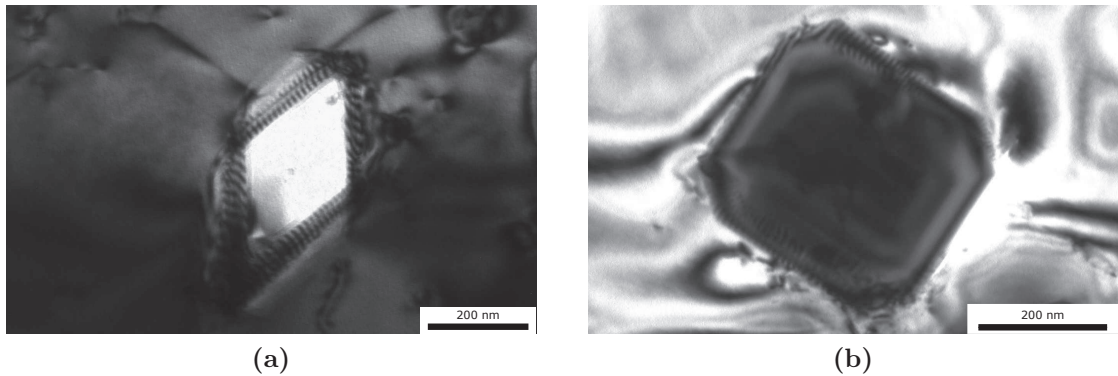
**Figure 5.3** – Influence de la température de vieillissement sur la taille des précipités secondaires au sein des alliages AM1 et AI. Mesure de l'aire des particules et classification effectuées à partir de l'analyse d'images MEB.

### 5.1.1.b Morphologie des précipités

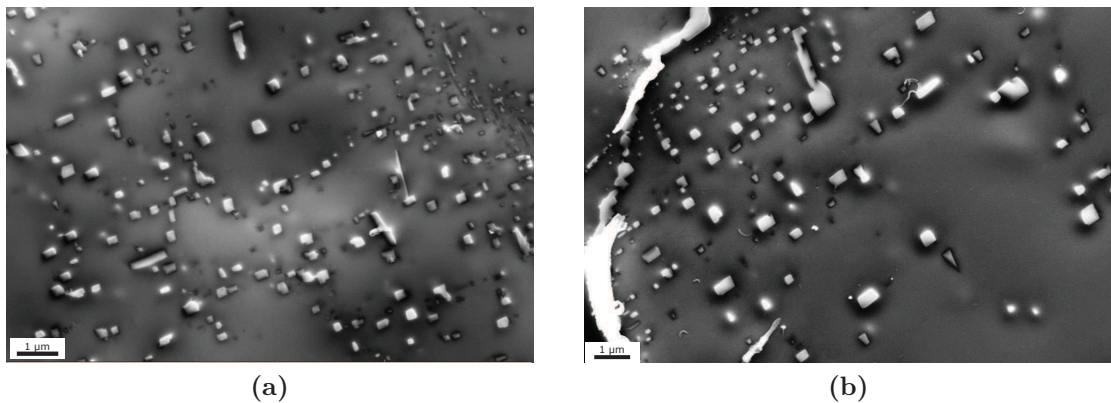
Le carbure  $M_{23}C_6$  est caractérisé par une structure c.f.c. Son paramètre de maille est environ trois fois supérieur à celui de l'austénite (10,6 Å contre 3,6 Å). Le désaccord paramétrique entre les deux phases étant de ce fait relativement faible ( $\delta = 1,9\%$ ), le carbure  $M_{23}C_6$  présente une interface semi-cohérente avec l'austénite. Nous pouvons en effet distinguer la présence de dislocations à l'interface carbure/matrice, dont la présence accommode la distorsion élastique des réseaux cristallins (cf. figure 5.4).

En raison d'une énergie d'interface avec la matrice relativement faible, le carbure  $M_{23}C_6$  précipite majoritairement de manière homogène dans les cellules dendritiques. La croissance du  $M_{23}C_6$  se fait selon des relations d'orientation dites "cube en cube" dans la matrice, témoignant d'une anisotropie de l'énergie d'interface  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ . Les carbures présentent ainsi une morphologie cubique bien visible au MEB et au MET en conditions d'orientation proches de l'axe de zone  $\langle 100 \rangle$  (cf. figures 5.5 et 5.6).

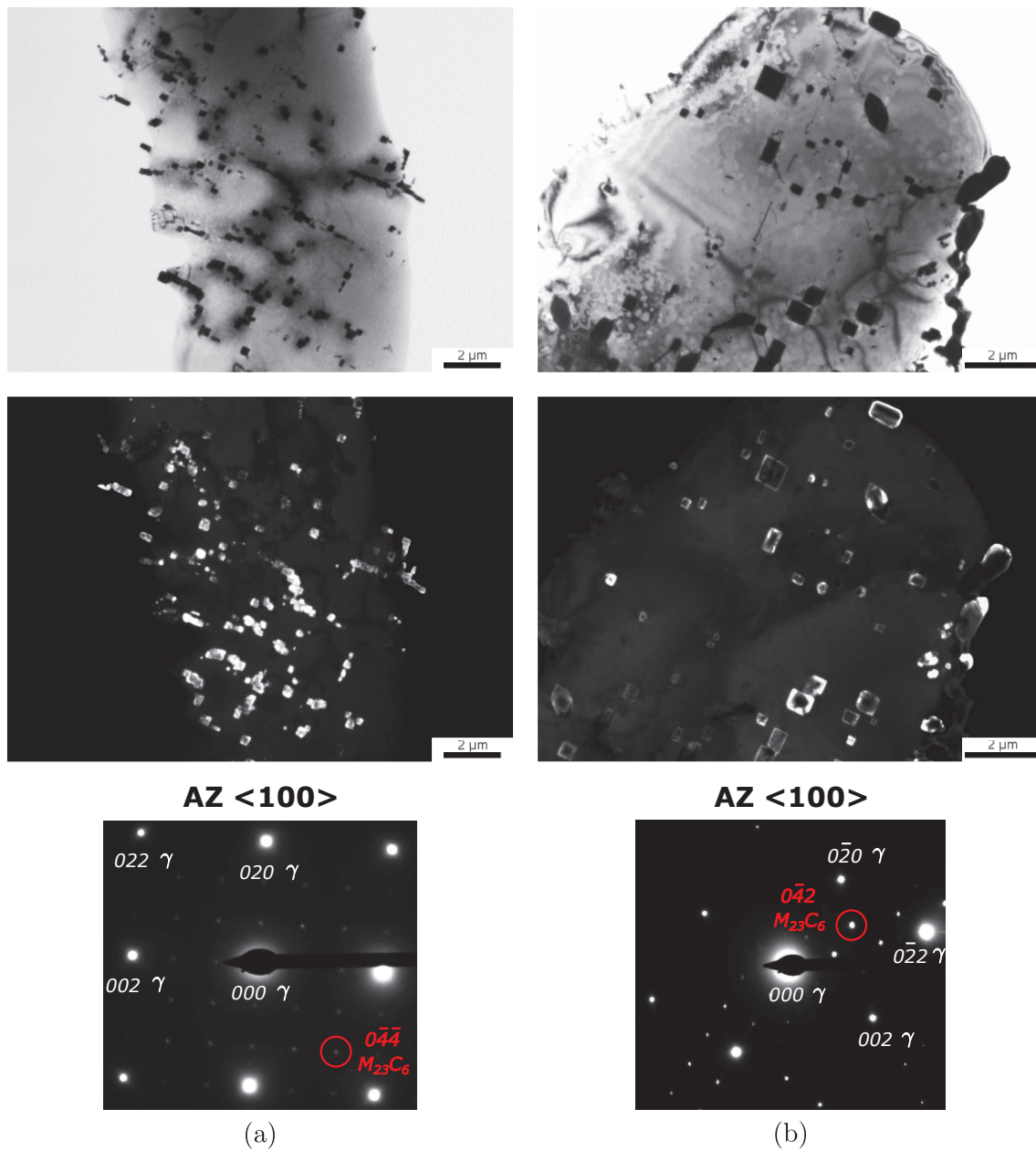
Nous avons également pu constater la précipitation sur des défauts cristallins, notamment sur les dislocations. Il n'est en effet pas rare d'observer la présence de particules alignées qui, lors de leur croissance, se rejoignent pour former de "cordons" de particules témoignant de la précipitation hétérogène du  $M_{23}C_6$ , plus favorable d'un point de vue énergétique. (cf. figure 5.7).



**Figure 5.4** – Présence de dislocations aux interfaces précipité/matrice, traduisant la semi-cohérence des carbures secondaires  $M_{23}C_6$ . (a) Alliage AM2-V vieilli 100 h à  $750^{\circ}C$ . Imagerie MET en champ clair en orientation AZ  $\langle 111 \rangle$  (b) Alliage AM2-V vieilli 100 h à  $850^{\circ}C$ . Imagerie MET en champ clair en orientation AZ  $\langle 100 \rangle$ .

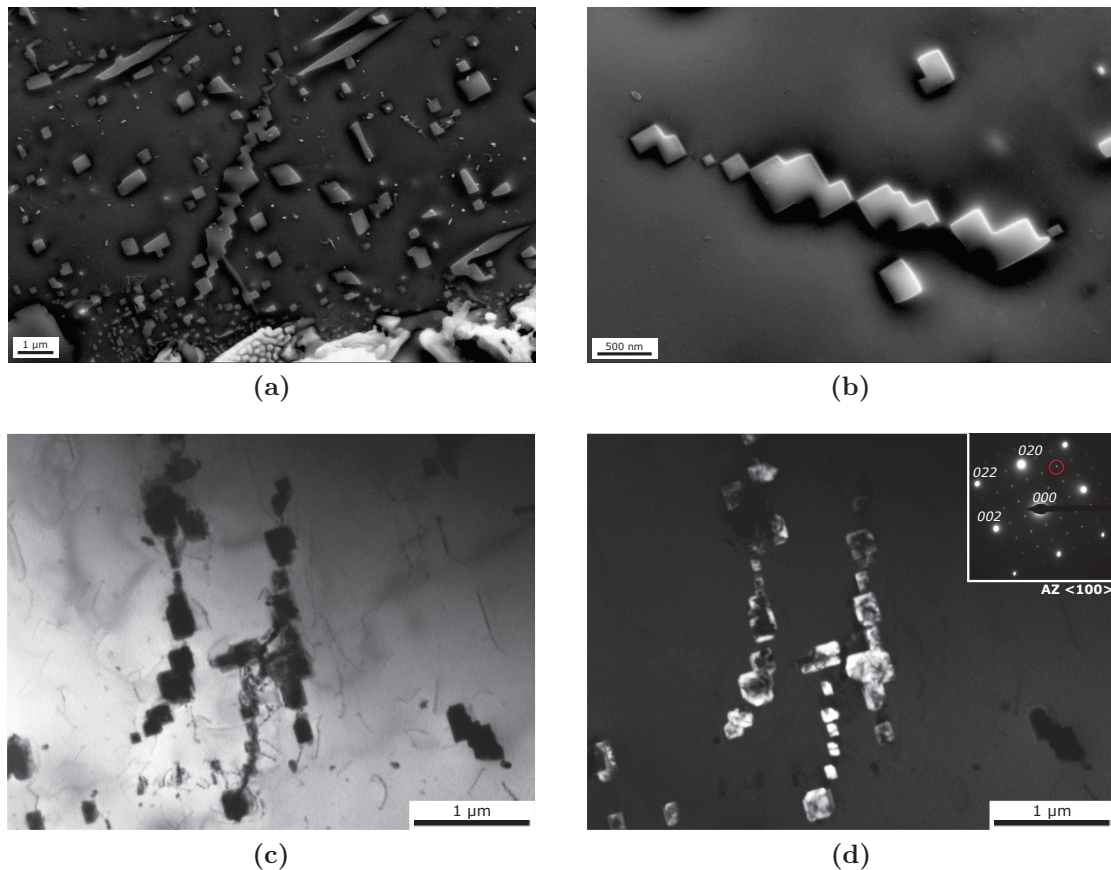


**Figure 5.5** – Précipitation homogène du carbure  $M_{23}C_6$  sous formes de fins cuboïdes au sein de la matrice austénitique. Alliage AM1 vieilli 100 h à (a)  $750^{\circ}C$  et à (b)  $800^{\circ}C$ .



**Figure 5.6** – Précipitation secondaire du carbure  $M_{23}C_6$  : (a) alliage AM3-TiW vieilli 100 h à  $750^\circ\text{C}$  et (b) alliage AM2-V vieilli 100 h à  $850^\circ\text{C}$ . Imagerie MET en champ clair et en champ sombre en orientation AZ  $\langle 100 \rangle$ . Identification du  $M_{23}C_6$  par diffraction électronique.



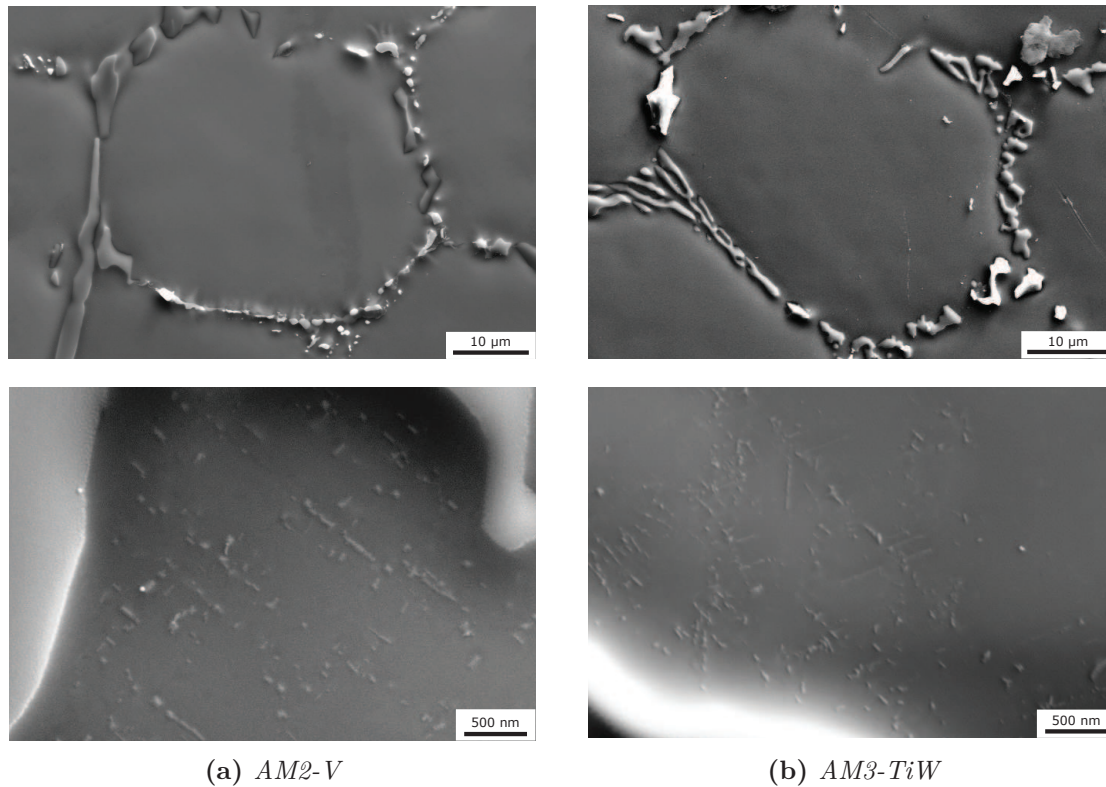


**Figure 5.7** – Précipitation du carbure  $M_{23}C_6$  sur les lignes de dislocation. (a), (b) Alliage AM1 vieilli 100 h à  $800^{\circ}C$ . Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires. (c), (d) Alliage AM2-V vieilli 100 h à  $750^{\circ}C$ . Imagerie MET en champ clair et champ sombre en orientation AZ  $\langle 100 \rangle$ .

## 5.1.2 Influence des nouveaux éléments d'alliage

### 5.1.2.a Vieillessement à basse température ( $650^{\circ}C$ ) et alignement des précipités

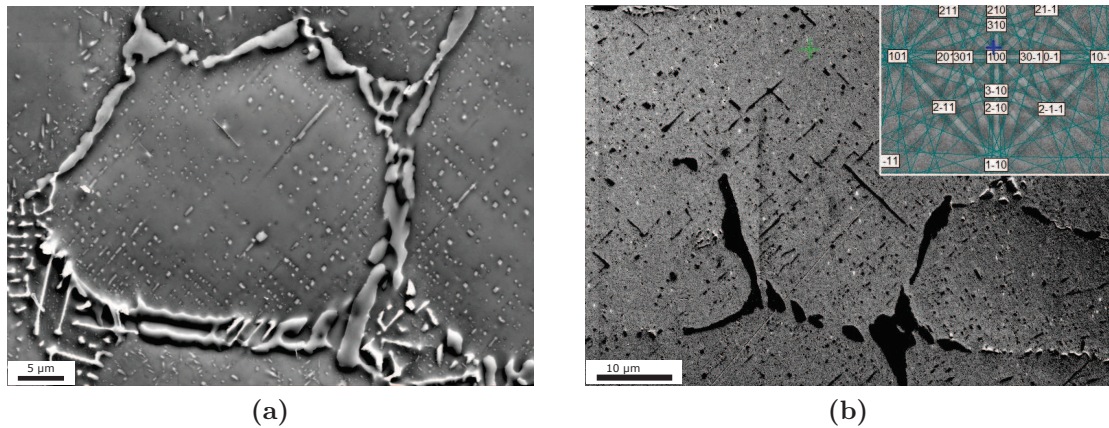
La figure 5.8 rend compte de l'état de précipitation secondaire au sein des alliages AM2-V et AM3-TiW après un vieillessement de 100 h à  $650^{\circ}C$ . La forte densité de particules suggère une force motrice de germination élevée. Certaines d'entre elles sont visibles au MEB, leur taille n'excédant toutefois pas une cinquantaine de nanomètres. Il est très probable qu'une grande partie des particules secondaires soient bien plus fines et ne puissent pas être discernées. La transformation des carbures primaires et la précipitation des carbures secondaires étant des phénomènes thermiquement activés, il est probable, par comparaison avec les données issues de la littérature [18,20,30], que les étapes de germination et croissance ne soient pas achevées au bout de 100 h de vieillessement. La précipitation du  $M_{23}C_6$  est trop fine pour pouvoir être quantifiée précisément à l'échelle du MEB. L'étude de l'alliage AM3-TiW au MET nous a néanmoins permis de mesurer quelques précipités : leur taille moyenne est de 39 nm.



**Figure 5.8** – *Etat de précipitation secondaire au sein des alliages AM2-V et AM3-TiW après vieillissement de 100 h à 650°C. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.*

L'étude des microstructures vieilles des alliages AM2-V et AM3-TiW à plus haute température (750 °C - 850 °C) a dans certains cas révélé un alignement particulier des précipités secondaires (cf. figure 5.9), les cellules dendritiques apparaissant quadrillées de particules à la géométrie carrée prononcée. Afin de déterminer les directions d'alignement des précipités dans la matrice, nous avons eu recours à des analyses EBSD. Une dizaine de cellules caractérisées par un alignement marqué des carbures secondaires ont pour cela été étudiées. Les résultats montrent que pour chacune d'entre elles, la matrice se trouve orientée proche d'un axe de zone  $\{100\}$ , et les précipités alignés selon les directions de type  $\langle 110 \rangle$ . Nous remarquons que si l'alignement des précipités apparaît évident au sein de la cellule au centre de la figure 5.9 (a) et de sa voisine de droite, ce n'est pas le cas des autres cellules, qui sont orientées selon un autre axe de zone et appartiennent donc à un autre grain.

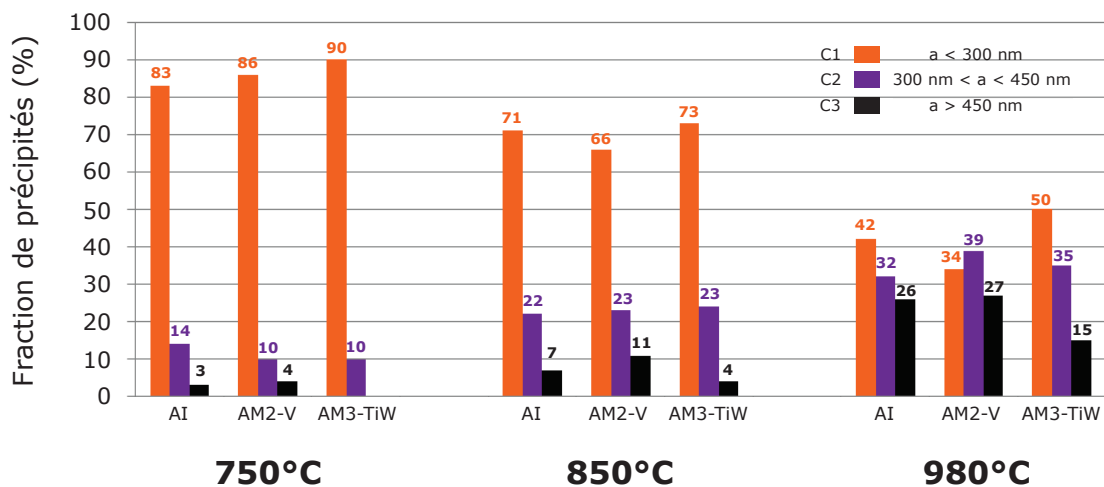
Si cette configuration n'a pu être observée qu'au sein des alliages AM2-V et AM3-TiW au cours de nos travaux, rien ne nous permet toutefois d'affirmer que ce phénomène est une conséquence directe de l'ajout des nouveaux éléments à la composition standard. Nous n'avons cependant pas pu mettre en évidence la même particularité au sein de l'alliage AM1. Précisons enfin qu'aucune étude issue de la littérature ne mentionne un quelconque alignement de ce type au sein des alliages de type HP.



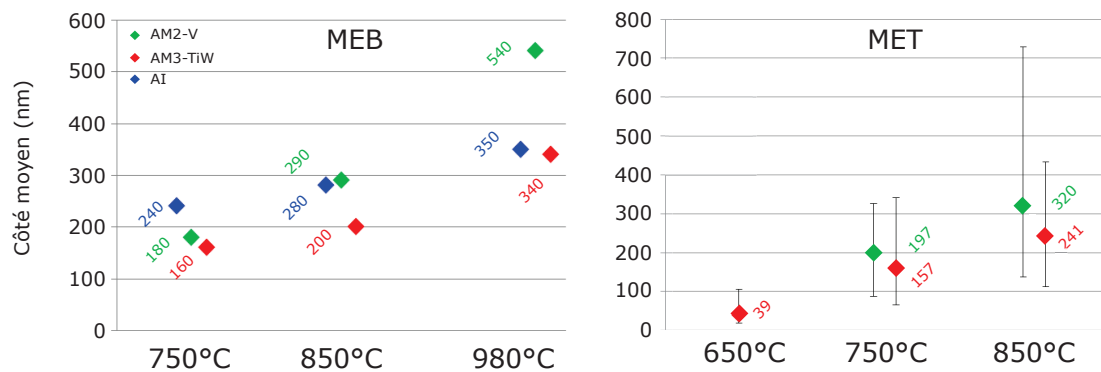
**Figure 5.9** – *Alignement des précipités secondaires. (a) Microstructure de l’alliage AM3-TiW vieilli 100 h à 850°C (b) Alignement des particules selon les directions  $\langle 110 \rangle$  de l’austénite au sein de l’alliage AM2-V vieilli 100 h à 850°C.*

### 5.1.2.b Taille des précipités

Les figures 5.10 et 5.11 présentent la distribution de tailles et le côté moyen des précipités mesurés au sein des trois alliages étudiés. A l’issue d’un vieillissement à 750°C, le pourcentage de précipités appartenant à la classe C1 est plus élevé dans les deux nouveaux alliages que dans l’alliage AI. Dans le cas de l’alliage AM3-TiW, nos analyses révèlent qu’aucun précipité n’appartient à la classe C3, contre 3% et 4% au sein des alliages AI et AM2-V respectivement. La précipitation secondaire est donc globalement plus fine au sein de ces deux matériaux, comme le confirment les valeurs moyennes du côté des précipités, en particulier au sein de l’alliage AM3-TiW (160 nm contre 240 nm en moyenne pour l’alliage AI).



**Figure 5.10** – *Distribution de taille des précipités au sein des alliages AI, AM2-V et AM3-TiW vieillis 100 h à 750 et 850°C.*



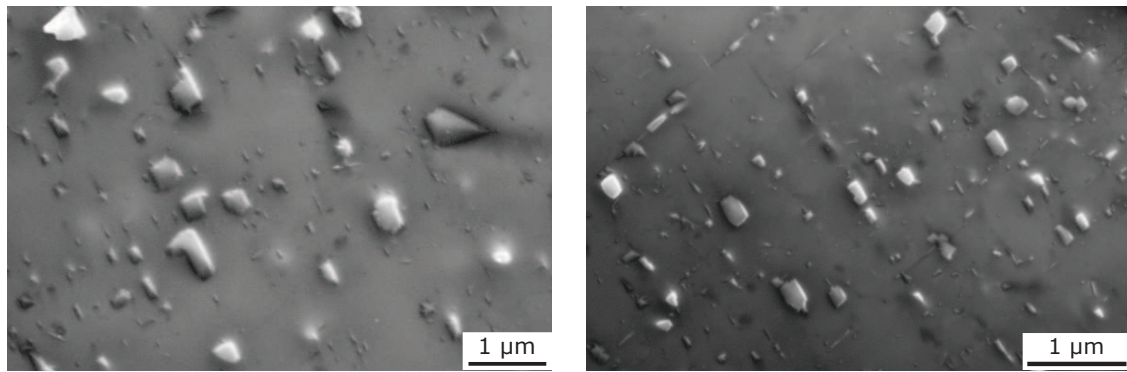
**Figure 5.11** – Côté moyen des particules de  $M_{23}C_6$  au sein des alliages AI, AM2-V et AM3-TiW après des vieillissements de 100 h à 750 et 850 °C. Résultats issus des mesures au MEB et au MET.

La finesse de la précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  au sein de l'alliage AM3-TiW conforte les résultats de nos simulations, qui prévoyaient une valeur du côté moyen des précipités deux fois plus faible avec l'addition de titane/tungstène (64 nm contre 130 nm dans l'alliage AM1). En revanche, l'affinement provoqué par l'ajout du vanadium va à l'encontre des simulations, qui prévoyaient un léger accroissement de la taille moyenne des précipités. D'autre part, force est de constater que les valeurs mesurées des côtés moyens sont largement supérieures aux valeurs calculées via TC-PRISMA (cf. tableau 5.1).

La distribution de tailles des précipités s'étend avec les températures croissantes en raison d'une croissance plus avancée. Après un vieillissement à 850 °C, tous les alliages contiennent des précipités appartenant à la classe C3. Ces derniers sont néanmoins peu nombreux au sein de l'alliage AM3-TiW, comparativement aux autres alliages. Les tailles de précipités sont particulièrement hétérogènes au sein de l'alliage AM2-V (cf. figure 5.12). En effet, contrairement à ce que nous observions à 750 °C, la valeur du côté moyen y est très légèrement supérieure à celle mesurée au sein de l'alliage AI. Bien qu'il contienne plus de précipités de la classe C1, l'alliage AM2-V contient également plus de précipités de la classe C3 que l'alliage de référence.

**Tableau 5.1** – Comparaison des côtés moyens mesurés et calculés (TC-PRISMA) du  $M_{23}C_6$  secondaire au sein des trois alliages étudiés après un vieillissement de 100 h à 750 °C.

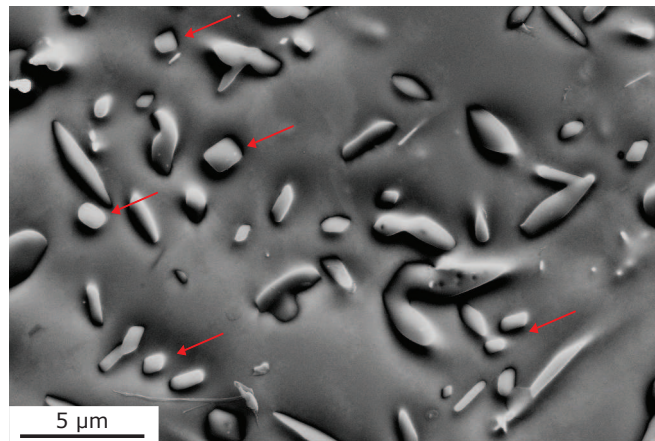
	AI	AM3-TiW	AM2-V
Côté mesuré	240 nm	160 nm	180 nm
Côté calculé	130 nm	64 nm	142 nm



**Figure 5.12** – Hétérogénéité de taille des précipités au sein de la microstructure de l’alliage AM2-V vieilli 100 h à 850°C. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

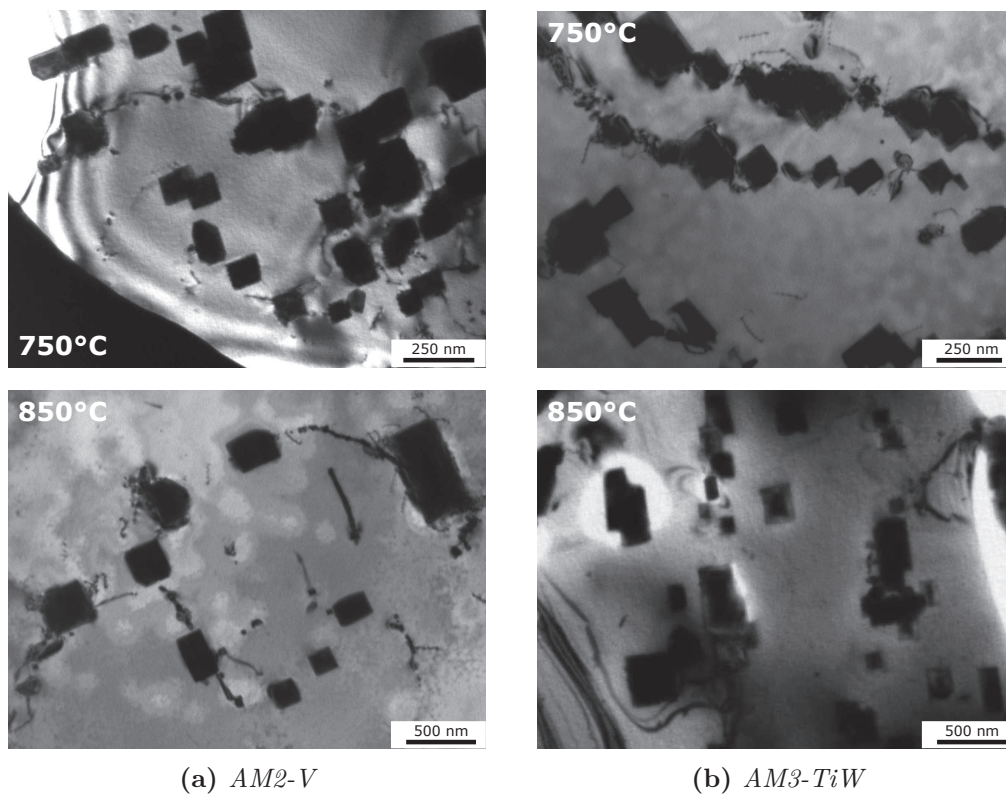
A 980 °C, la croissance des précipités est très intense : la majorité d’entre eux appartiennent en effet aux classes C2 et C3. La distribution des tailles de carbures au sein de l’alliage AM3-TiW est assez similaire à celle mesurée au sein de l’alliage AM1. La précipitation  $\gamma$  est toutefois globalement plus fine : la classe C1 regroupe 49% des précipités (contre 45% pour AM1) et la classe C3 16% (contre 21% pour AM1). Le côté moyen des précipités dans l’alliage AM3-TiW est donc inférieur à celui mesuré au sein de l’alliage AM1 (350 nm contre 410 nm en moyenne). La précipitation secondaire apparaît bien plus grossière au sein de l’alliage AM2-V, seuls 34% des précipités appartenant à la classe C1. La valeur du côté moyen est particulièrement élevée au sein de cet alliage (540 nm).

Nous avons également pu constater un changement de morphologie des précipités, qui n’affichent plus une géométrie aussi définie à 980 °C qu’aux températures inférieures, en particulier au sein de l’alliage AM2-V (cf. figure 5.13). Cette morphologie laisse à penser que le régime de coalescence est à un stade avancé, ce qui pourrait constituer une explication à l’augmentation brutale de taille des précipités entre 850 °C et 980 °C. Les microstructures contiennent également de nombreux précipités de forme allongée. Si la présence de ce type de particules a régulièrement été observée dans les états vieillis à 750 °C et 850 °C, leur nombre est particulièrement élevé à 980 °C (cf. figure 5.13). Ce phénomène pourrait traduire une modification de l’énergie d’interface  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  dû à un changement de composition chimique, et donc du paramètre de maille, des phases à haute température, en particulier du  $M_{23}C_6$ . Cette hypothèse a d’ailleurs conduit Maminska [20] à tenter d’établir un lien entre la diversité de formes de ce carbure et son enrichissement en fer avec les températures croissantes. Ces tentatives se sont cependant révélées infructueuses.



**Figure 5.13** – Précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  au sein de l'alliage AM2-V vieilli 100 h à 980°C. Les flèches indiquent des particules présentant une morphologie quasi-carrée. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

La précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  a également été étudiée au MET (cf. figure 5.14). Pour chaque état microstructural, une cinquantaine de particules ont été mesurées dans des conditions d'observation proches de l'axe de zone  $\langle 100 \rangle$ . Les tailles moyennes de précipités ressortant de ces mesures sont en bon accord avec les résultats issus de la quantification des images MEB (cf. figure 5.11).



(a) AM2-V

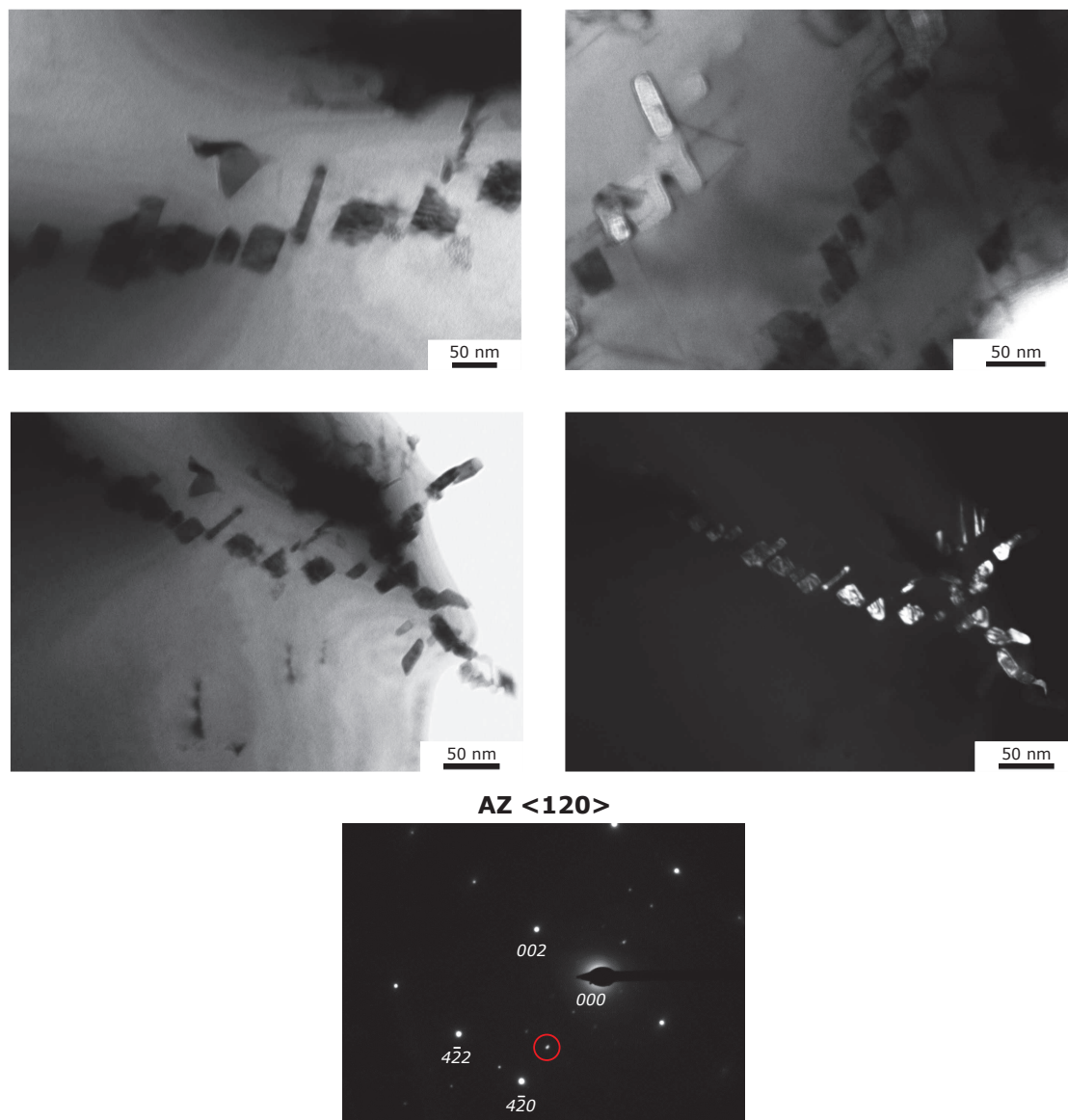
(b) AM3-TiW

**Figure 5.14** – Précipitation secondaire du carbure  $M_{23}C_6$  au sein des alliages AM2-V et AM3-TiW après vieillissement à 750°C et 850°C. Imagerie MET en champ clair en orientation AZ  $\langle 100 \rangle$ .

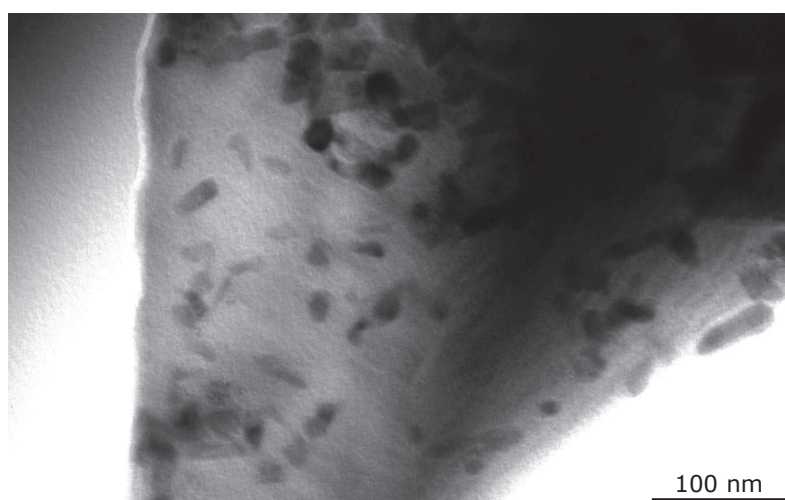
L'utilisation du MET nous a permis d'étudier la précipitation du  $M_{23}C_6$  au sein de l'alliage AM3-TiW pour une température de vieillissement de 650 °C (cf. figure 5.15). L'orientation en axe de zone  $\langle 100 \rangle$  n'ayant pas pu être atteinte pour la lame étudiée, les observations ont été menées proche de l'axe de zone  $\langle 120 \rangle$ . La majorité des précipités présentent une géométrie rectangulaire caractérisée par un faible rapport d'élanement, environ égal à 1,2. Il est très probable que ces particules soient de forme cubique, et que cette géométrie apparente ne soit qu'un effet de la projection sur le plan  $\{120\}$ . Néanmoins, le rapport d'élanement théorique dans ces conditions d'orientation étant de  $\frac{\sqrt{5}}{2}$ , soit (environ 1,12), il est envisageable que la géométrie des précipités ne soit pas exactement cubique, traduisant ainsi une possible anisotropie de l'énergie d'interface entre la matrice et le  $M_{23}C_6$  à 650 °C. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une composition hors-équilibre des précipités, afin de conserver leur cohérence. En raison de la finesse de ces carbures, nous n'avons malheureusement pas été en mesure d'effectuer d'analyses chimiques. Enfin, comme dans tous les autres états étudiés néanmoins, quelques rares précipités montrent une morphologie plus allongée.

Les lames minces préparées à partir de l'alliage AM2-V vieilli à la même température n'ont quant à elles pas pu être exploitées avec succès, bien que nous ayons réussi à y déceler la présence de fines particules (cf. figure 5.16). En raison d'une épaisseur de lame trop importante, celles-ci n'ont pu être identifiées comme le carbure  $M_{23}C_6$  par la diffraction des électrons.

D'une manière globale, nous constatons qu'en termes de tailles de particules, la précipitation secondaire au sein de l'alliage AM3-TiW est plus fine que celle observée dans les alliages AM1 et AI, et ce pour tous les états vieillis étudiés. Pour la température de 750 °C, ce résultat confirme la tendance prévue par les simulations effectuées via TC-PRISMA. Concernant l'alliage AM2-V, nos résultats suggèrent que la taille des précipités est fortement impactée par la température de vieillissement : les précipités y sont plus fins qu'au sein de l'alliage AM1 après un vieillissement à 750 °C, ce qui est en contradiction avec les tendances prévues par nos simulations. Néanmoins, la tendance s'inverse pour les températures supérieures et les précipités du  $M_{23}C_6$  deviennent plus gros que ceux observés dans les alliages de composition standard à 850 °C et 980 °C. Ce résultat sera discuté dans la partie suivante par corrélation avec les mesures des densités de précipités.



**Figure 5.15** – Précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  au sein de l'alliage AM3-TiW vieilli 100 h à 650°C. Imagerie MET en champ clair en orientation AZ <120>.

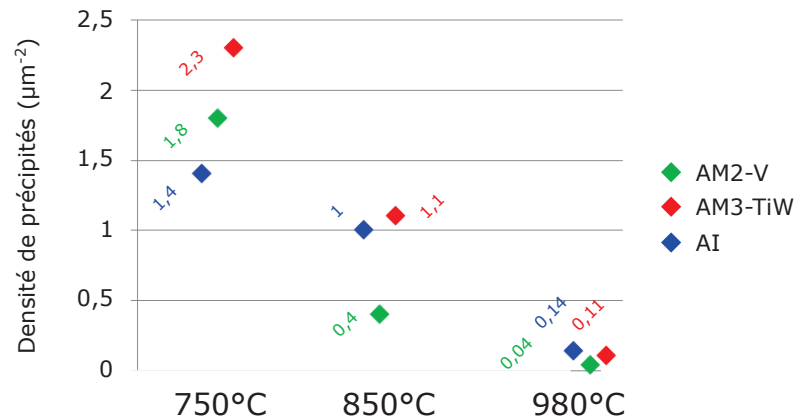


**Figure 5.16** – Précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  au sein de l'alliage AM2-V vieilli 100 h à 650°C. Imagerie MET en champ clair en orientation AZ <100>.



### 5.1.2.c Densité de précipités

La densité surfacique des précipités a également été mesurée à partir des images MEB pour chaque état microstructural des alliages AM2-V et AM3-TiW. Les résultats sont présentés sur la figure 5.17.

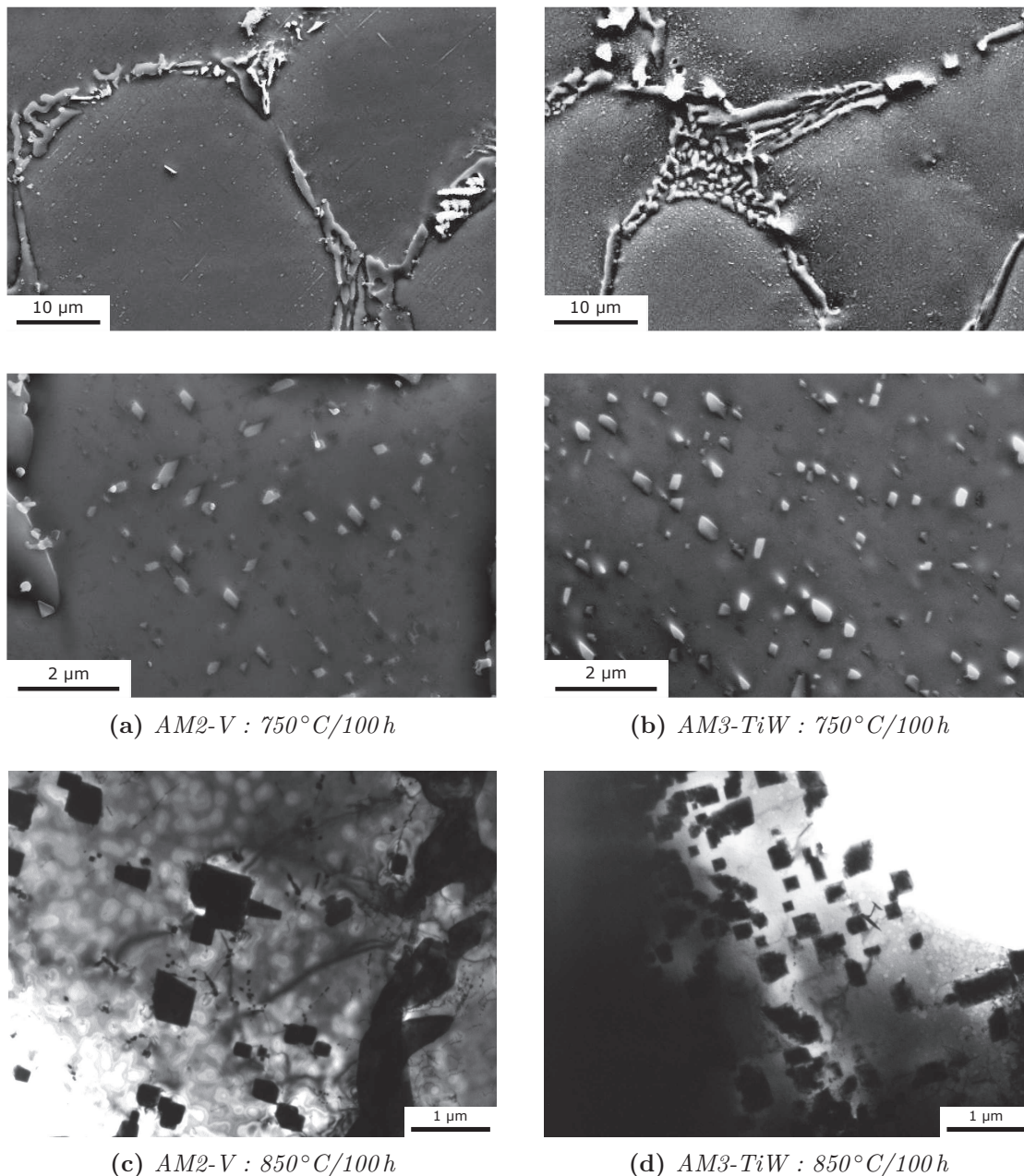


**Figure 5.17** – Densités moyennes des particules de  $M_{23}C_6$  au sein des alliages AM1, AM2-V et AM3-TiW après vieillissement de 100 h à 750, 850 et 980 °C.

La figure 5.18 rend compte de l'état de précipitation au sein des alliages AM2-V et AM3-TiW après des vieillissements à 750 °C et 850 °C.

Des ajouts combinés de titane et de tungstène entraînent une densification de la précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  pour tous les états vieillis étudiés. Cette densification est particulièrement marquée à 750 °C ( $2,3 \mu\text{m}^{-2}$  pour AM3-TiW contre  $1,4 \mu\text{m}^{-2}$  pour AI), en accord avec nos simulations. Pour une température de 850 °C par contre, la différence avec l'alliage AI est insignifiante ( $1,1 \mu\text{m}^{-2}$  pour AM3-TiW contre  $1 \mu\text{m}^{-2}$  pour AI).

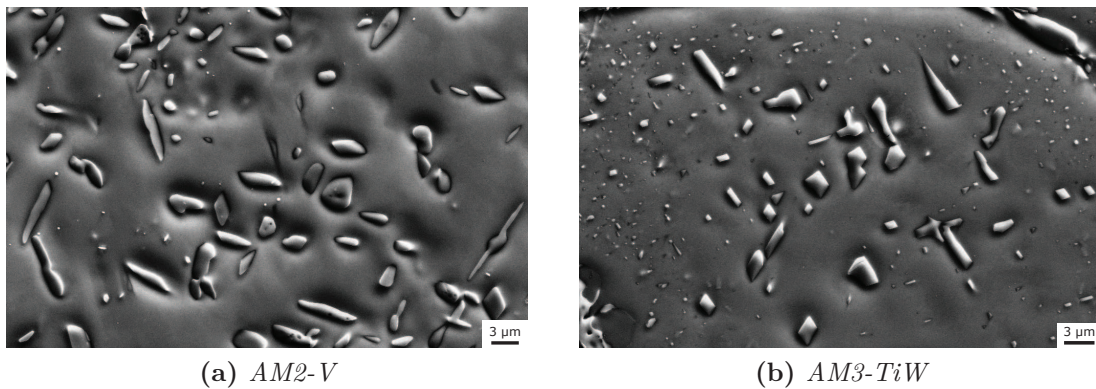
A 750 °C, la densité surfacique des précipités au sein de l'alliage AM2-V est plus élevée que dans l'alliage AI, alors que nos simulations ne prédisaient pas d'impact significatif du vanadium sur le nombre de précipités. Ce dernier chute néanmoins brusquement avec la température de vieillissement : il atteint en effet une valeur bien inférieure à celles mesurées au sein des autres alliages étudiés pour une température de 850 °C ( $0,4 \mu\text{m}^{-2}$ ). Cette faible densité de précipités explique l'augmentation importante de leur taille moyenne constatée entre 750 °C et 850 °C.



**Figure 5.18** – *Etat de précipitation secondaire au sein des alliages AM2-V et AM3-TiW après vieillissements à (a,b) 750°C (imagerie MEB en contraste des électrons secondaires) et (c,d) 850°C (imagerie MET en champ clair en orientation AZ <100>).*

A 980 °C, les densités de précipités sont très basses. L’alliage AM2-V affiche un nombre de particules inférieur aux alliages AI et AM3-TiW ( $0,04 \mu m^{-2}$  contre respectivement  $0,11$  et  $0,1 \mu m^{-2}$ ). Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, cette faible densité s’accompagne d’une taille moyenne de précipités élevée, en particulier au sein de l’alliage AM2-V. La précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  au sein de cet alliage est en effet majoritairement constituée de particules de taille importante, réparties de manière relativement uniforme à l’intérieur des cellules dendritiques. Si quelques fins précipités peuvent également être observés, ils sont toutefois largement

minoritaires. Dans les alliages AI et AM3-TiW, les petits carbures sont considérablement plus nombreux, généralement concentrés à proximité des anciens carbures primaires, où la densité de précipités est encore très élevée (cf. figure 5.19). Ces fins précipités sont vraisemblablement les derniers à s'être formés avant la fin de la transformation des carbures  $M_7C_3$ . Il est intéressant de noter que leur absence de l'alliage AM2-V, et les caractéristiques de la précipitation plus globalement, suggèrent une précocité du régime de coalescence par rapport aux alliages AM3-TiW et AI.



**Figure 5.19** – Etat de précipitation secondaire au sein des alliages AM2-V et AM3-TiW après vieillissement de 100 h à 980°C. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

Des ajouts de titane et de tungstène aux alliages HP entraînent donc un affinement et une densification de la précipitation secondaire dans toute la gamme de températures étudiée. Cet effet est d'autant plus marqué que la température de vieillissement est basse.

Les effets d'un ajout de vanadium dépendent quant à eux fortement de la température. En effet, si les résultats de nos observations font état d'une précipitation du  $M_{23}C_6$  plus dense et plus fine qu'au sein de l'alliage AI après un vieillissement à 750°C, les microstructures vieilles à 850 et 980°C affichent au contraire une précipitation plus grossière.

**Tableau 5.2** – Fraction surfacique des précipités de  $M_{23}C_6$  (%), calculée à partir des tailles et densités moyennes (cf. figures 5.11 et 5.17) et simulée via Thermo-Calc (TC).

	750 °C		850 °C		980 °C	
AI	8,1	<b>2,96 (TC)</b>	7,8	<b>2,90 (TC)</b>	1,7	<b>2,67 (TC)</b>
AM2-V	5,8	<b>2,59 (TC)</b>	3,3	<b>2,56 (TC)</b>	1,2	<b>2,36 (TC)</b>
AM3-TiW	5,9	<b>2,74 (TC)</b>	4,4	<b>2,70 (TC)</b>	1,3	<b>2,51 (TC)</b>

Le tableau 5.2 regroupe les valeurs de la fraction surfacique des précipités secondaires, calculées pour chaque état microstructural à partir des densités surfaciques et des tailles moyennes mesurées. Les valeurs de fraction volumique simulées via Thermo-Calc y sont également renseignées à titre de comparaison. Nous pouvons tout d'abord constater que la fraction surfacique des précipités diminue avec la température de vieillissement. Cette tendance est conforme aux résultats des calculs thermodynamiques effectués via Thermo-Calc, qui prévoient en effet une chute des fractions d'équilibre du  $M_{23}C_6$  et du NbC avec la température, du fait de l'augmentation de la solubilité du carbone dans l'austénite.

Pour chacun des états considérés, la fraction surfacique des précipités du  $M_{23}C_6$  est plus élevée dans l'alliage AM1 qu'au sein des alliages AM2-V et AM3-TiW. Nos mesures révèlent que les fractions surfaciques des précipités au sein des nouveaux matériaux sont proches, bien que l'alliage AM3-TiW affiche systématiquement des valeurs sensiblement plus élevées. Ce dernier résultat vient une nouvelle fois confirmer les tendances prévues par les simulations effectuées via le logiciel TC-PRISMA quant à l'influence du vanadium, du titane et du tungstène sur la précipitation du  $M_{23}C_6$ . La diminution de la fraction du carbure de chrome est d'autant plus intéressante qu'elle résulte vraisemblablement de la compétition avec la précipitation secondaire du carbure NbC, susceptible d'avoir été favorisée par l'ajout des nouveaux éléments d'alliage.

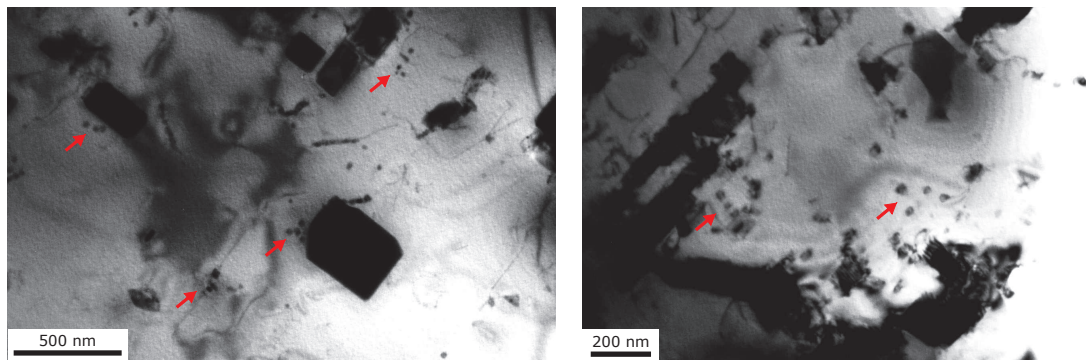
Les fractions surfaciques calculées peuvent sembler anormalement élevées pour les deux températures les plus basses. Les fractions volumiques obtenues via Thermo-Calc sont en effet bien inférieures à 750 °C et 850 °C (cf. tableau 5.2). Il est important de rappeler qu'en raison de la morphologie de la précipitation, les analyses des microstructures vieilles à ces températures ont été menées sur des zones très réduites, d'environ environ 100  $\mu\text{m}^2$ . Les valeurs calculées de fraction surfacique du  $M_{23}C_6$  sont donc surestimées puisqu'elles ne prennent pas en considération les zones vides des cellules dendritiques.

Enfin, il est important de rappeler qu'en raison de la morphologie de la précipitation, les analyses des microstructures vieilles à 980 °C ont été menées sur des zones très étendues, typiquement sur une cellule inter-dendritique entière (> 1500  $\mu\text{m}^2$ ). Pour les températures inférieures, les surfaces analysées à proximité des carbures primaires étaient beaucoup plus réduites (environ 100  $\mu\text{m}^2$ ). D'un point de vue quantitatif, la comparaison des fractions surfaciques entre les différents états vieillis d'un même alliage n'a donc pas toujours de sens. Cela dit, pour la même température de vieillissement, les valeurs propres à chaque alliage peuvent être confrontées entre elles et témoignent de l'influence de la composition chimique sur la précipitation du  $M_{23}C_6$ .

## 5.2 Précipitation du NbC

### 5.2.1 Caractéristiques de la précipitation

A l'instar du  $M_{23}C_6$ , le carbure NbC précipite au sein de la matrice dans toute la gamme de températures considérée. Le niobium étant en grande majorité consommé par la formation des carbures primaires au cours de la solidification, sa teneur au sein de la matrice est faible : le calcul de la composition chimique de l'austénite via le modèle de Gulliver-Scheil donne une teneur en niobium d'environ 0,13% en fin de solidification (pour une teneur au sein de l'alliage de 0,6%). De ce fait, la précipitation secondaire du NbC est bien moins abondante que celle du  $M_{23}C_6$ .



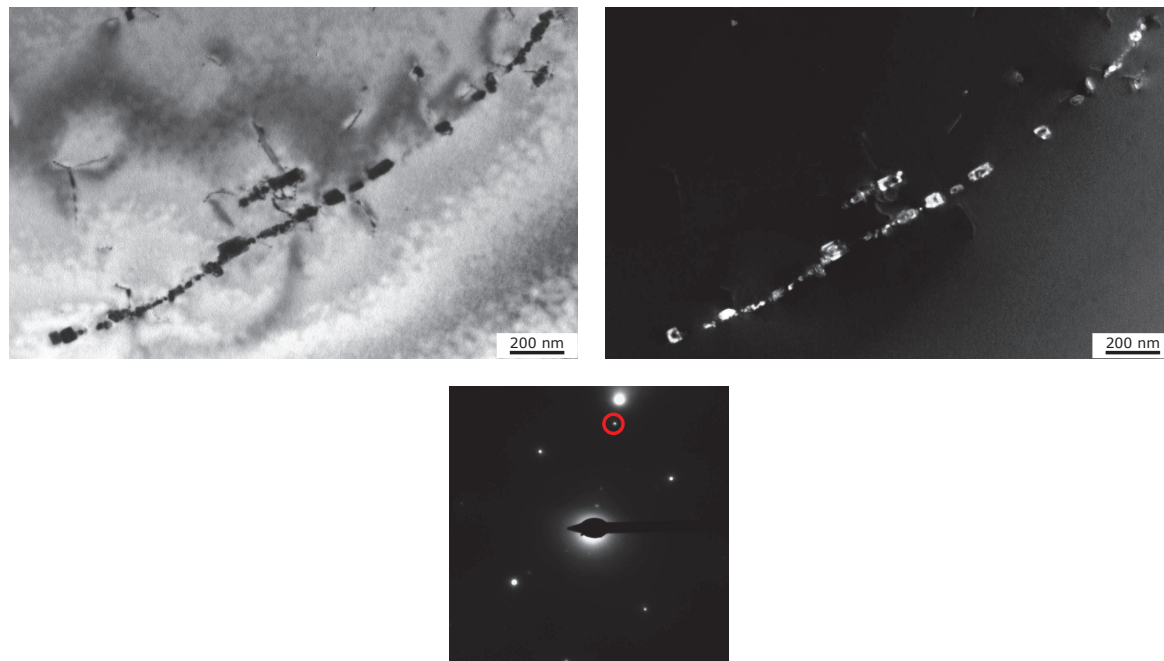
**Figure 5.20** – Précipitation simultanée des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC au sein des alliages AM3-TiW (à gauche) et AM2-V (à droite) après 100 h de vieillissement à 850°C. Les flèches indiquent les précipités nanométriques du NbC. Imagerie MET en champ clair en orientation AZ  $\langle 100 \rangle$ .

La figure 5.20 illustre la coexistence des précipités secondaires du  $M_{23}C_6$  et du NbC au sein des microstructures étudiées. La précipitation du NbC est constituée de fins précipités nanométriques. Elle se différencie nettement de celle du  $M_{23}C_6$  en imagerie MET de par la différence de taille entre ces deux populations de carbures.

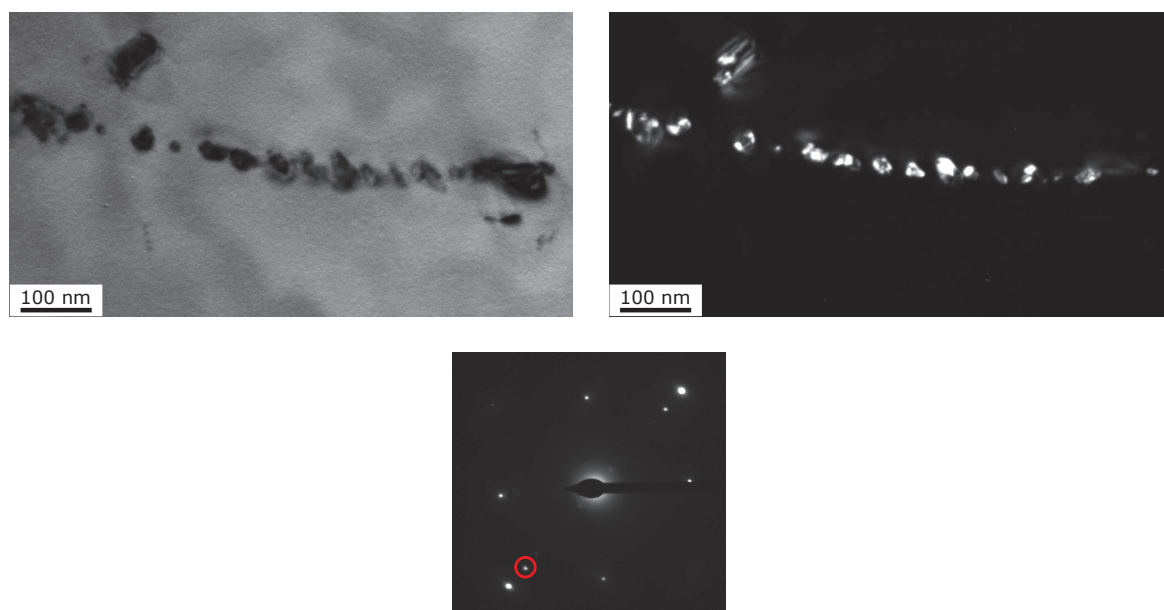
En raison de son rayon atomique élevé, le niobium est susceptible de ségréger sur des défauts tels que les lacunes, les dislocations ou les joints de macles. Nos observations confirment cette tendance à la précipitation hétérogène. En effet, si nombre de particules isolées ont parfois pu être observées, le NbC affiche cependant très clairement une forte propension à précipiter sur les dislocations, ces dernières étant couramment décorées d'un grand nombre de particules nanométriques (cf. figures 5.21 et 5.22), comme avait pu l'observer Maminska [20].

La précipitation du NbC est relativement lente de par la diffusion difficile du niobium. Sa présence a pu être constatée au sein des microstructures vieilles à 750°C

et 850 °C. Nous n'avons cependant pas pu l'identifier clairement pour une température de 650 °C, la cinétique de sa précipitation étant probablement très lente dans ces conditions de vieillissement.

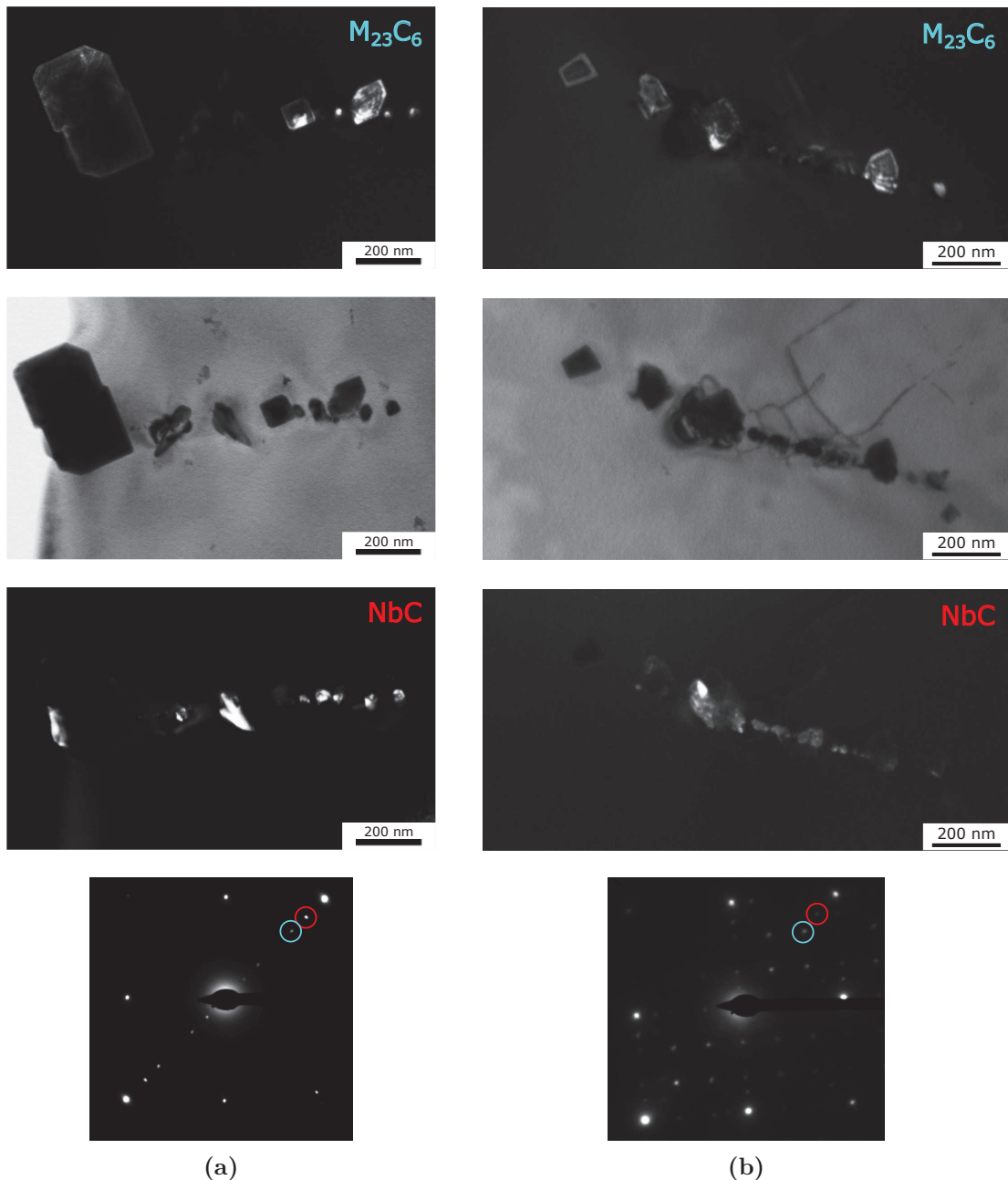


**Figure 5.21** – Précipitation secondaire du carbure NbC sur une dislocation au sein de l'alliage AM3-TiW vieilli 100 h à 750 °C. Imagerie MET en champ clair et champ sombre en orientation proche de AZ  $\langle 100 \rangle$  et diagramme de diffraction électronique associé.



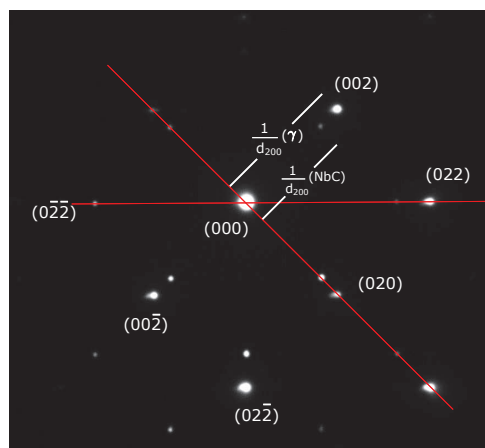
**Figure 5.22** – Précipitation secondaire du carbure NbC sur une dislocation au sein de l'alliage AM3-TiW vieilli 100 h à 750 °C. Imagerie MET en champ clair et champ sombre en orientation AZ  $\langle 100 \rangle$  et diagramme de diffraction électronique associé.

Si le carbure  $M_{23}C_6$  précipite majoritairement de manière homogène, il est tout de même fréquent d'observer sa présence aux côtés du NbC sur les dislocations (cf. figure 5.23). Celles-ci constituent en effet des sites de germination privilégiés d'un point de vue énergétique, et agissent de plus comme des court-circuits de diffusion pour le carbone.



**Figure 5.23** – Précipitation secondaire simultanée des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC sur des dislocations. (a) Alliage AM2-V vieilli 100 h à 750°C et (b) Alliage AM3-TiW vieilli 100 h à 750°C. Imagerie MET en champ clair et champ sombre en orientation AZ  $\langle 100 \rangle$  et diagrammes de diffraction électronique associés.

Le carbure NbC est caractérisé par une structure cubique à faces centrées. D'après les analyses de diffraction des rayons X, son paramètre de maille est en moyenne de 4,44 Å au sein des alliages étudiés (contre 3,6 Å pour l'austénite). L'analyse des diagrammes de diffraction électronique conforte cette valeur, le rapport des distances inter-réticulaires  $d_{200}^{\gamma}/d_{200}^{NbC}$  mesurées étant égal à environ 0,82 (cf. figure 5.24).



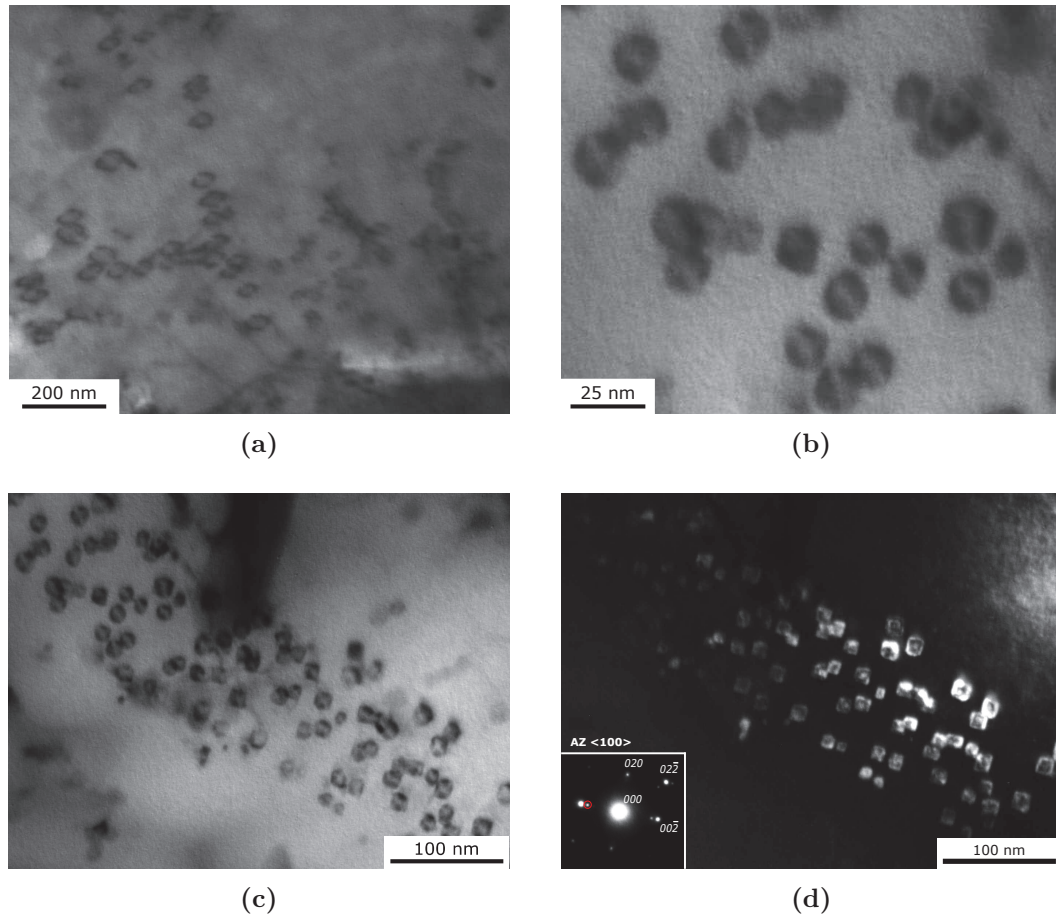
**Figure 5.24** – Diagramme de diffraction électronique du carbure NbC en conditions d'orientation  $AZ \langle 100 \rangle$ .

En orientation proche de l'axe de zone  $\langle 100 \rangle$ , les précipités présentent une forme carrée. Aucune particule présentant une morphologie allongée n'ayant pu être observée au cours de notre étude, il apparaît que le NbC croît dans l'austénite selon les mêmes relations d'orientation "cube-en-cube" que le carbure  $M_{23}C_6$ , les plans de type  $\{100\}$  des deux phases étant parallèles. Le désaccord paramétrique est d'environ 21% : il est donc peu probable que l'interface entre les réseaux cristallins soit cohérente comme ont pu l'affirmer certains auteurs [17,37]. Néanmoins, au cours de notre étude au MET, nous avons souvent pu observer les précipités de NbC présenter un contraste en "grains de café" (cf. figure 5.25). Ce contraste, révélateur d'une distorsion des réseaux cristallins au niveau de l'interface précipité/matrice, suggère donc une cohérence entre les deux phases. Au vu de la finesse de ces précipités, il est possible que la cohérence du NbC soit conservée grâce à une composition chimique hors-équilibre.

Globalement, la précipitation secondaire du carbure NbC a pu être largement observée pour des températures de vieillissement de 750 °C et 850 °C au sein de tous les alliages étudiés. Nos observations ont néanmoins montré une importante hétérogénéité de la précipitation. En effet, certaines zones sont caractérisées par une absence notable de particules, alors que d'autres affichent en revanche une forte densité du NbC secondaire. La méthode utilisée pour la préparation des lames ne permet qu'une sélection aléatoire des zones observables, et nous ne disposons que de peu de repères au sein de la microstructure.



Ainsi, s'il paraît probable qu'une forte densité de particules de NbC traduise la proximité de la zone étudiée avec un carbure primaire, source de carbone au cours du vieillissement, rien ne nous permet cependant de confirmer cette hypothèse. Nous avons toutefois clairement pu constater que la précipitation du carbure NbC s'effectue principalement de manière hétérogène sur les dislocations.



**Figure 5.25** – Précipitation secondaire du carbure NbC. Contraste en "grains de café" caractéristique de la précipitation cohérente. (a,b) Alliage AM3-TiW vieilli 100 h à 750°C et (c,d) Alliage AM2-V vieilli 100 h à 750°C. Imagerie MET en champ clair et champ sombre en conditions d'orientation AZ <100>.

## 5.2.2 Composition chimique du carbure NbC

Nous avons étudié la composition chimique de quelques précipités par analyse EDX. La précipitation secondaire du NbC au sein des microstructures étudiées est très fine, et il est délicat d'isoler le signal d'un précipité de celui de la matrice environnante. L'identification des carbures primaires est plus commode en raison de leurs dimensions.

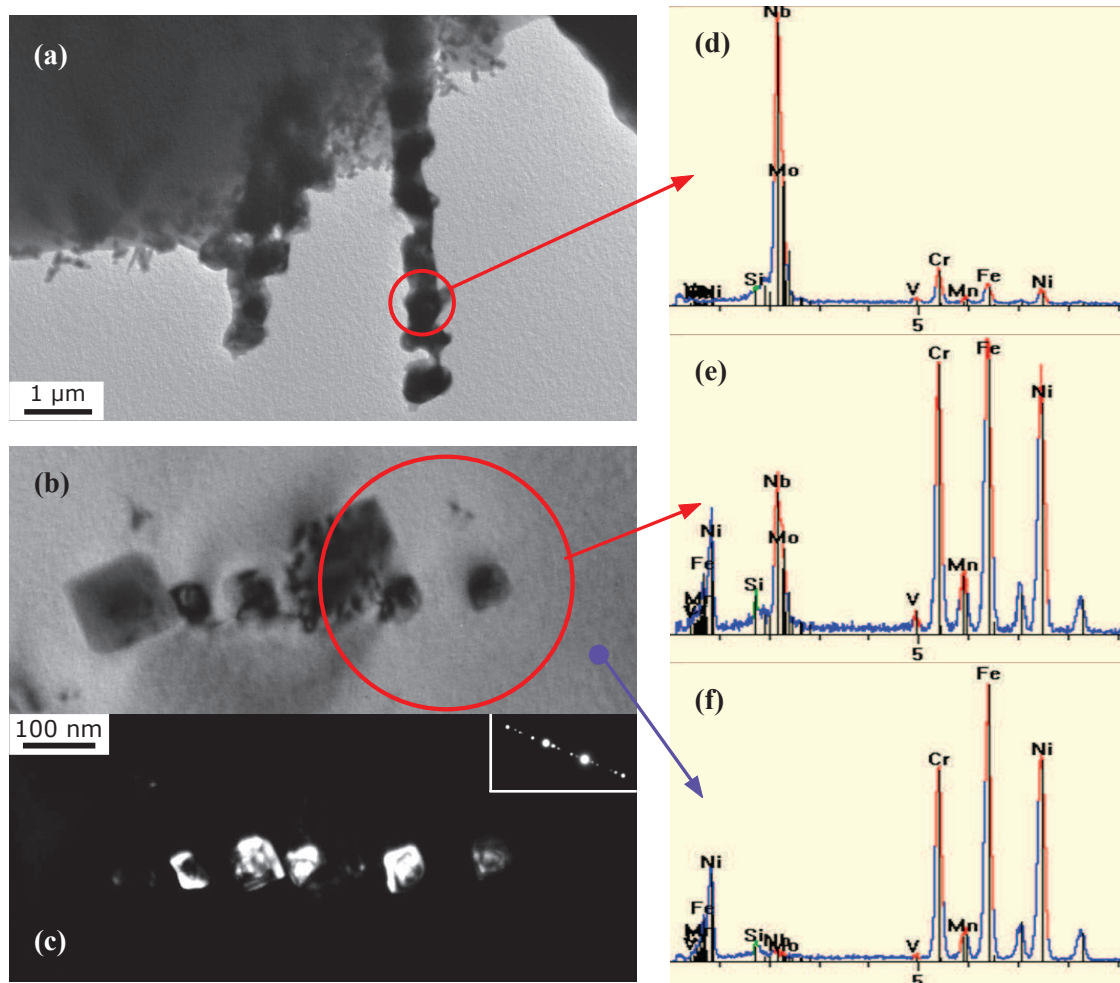
Les résultats des analyses chimiques du carbure NbC sont présentés dans le tableau 5.3. Nous nous sommes dans un premier temps focalisés sur l'analyse de fins précipités secondaires au sein de l'alliage AM2-V (cf. figure 5.26). Sur le spectre issu de l'analyse des précipités secondaires, la signature chimique de la matrice est identifiable par les teneurs élevées en fer, nickel et chrome. Le rapport élevé des pics Cr/Fe et la teneur relativement importante en manganèse proviennent certainement du précipité de  $M_{23}C_6$  visible sur la figure 5.26 (b). Malgré la contamination importante due aux phases environnantes, le signal du NbC est clairement identifiable de par sa teneur très élevée en niobium par rapport à la matrice et au  $M_{23}C_6$ .

**Tableau 5.3** – *Composition du carbure NbC au sein des alliages AM2-V et AM3-TiW, mesurée par analyse chimique EDX (% massiques normalisés à 100%).*

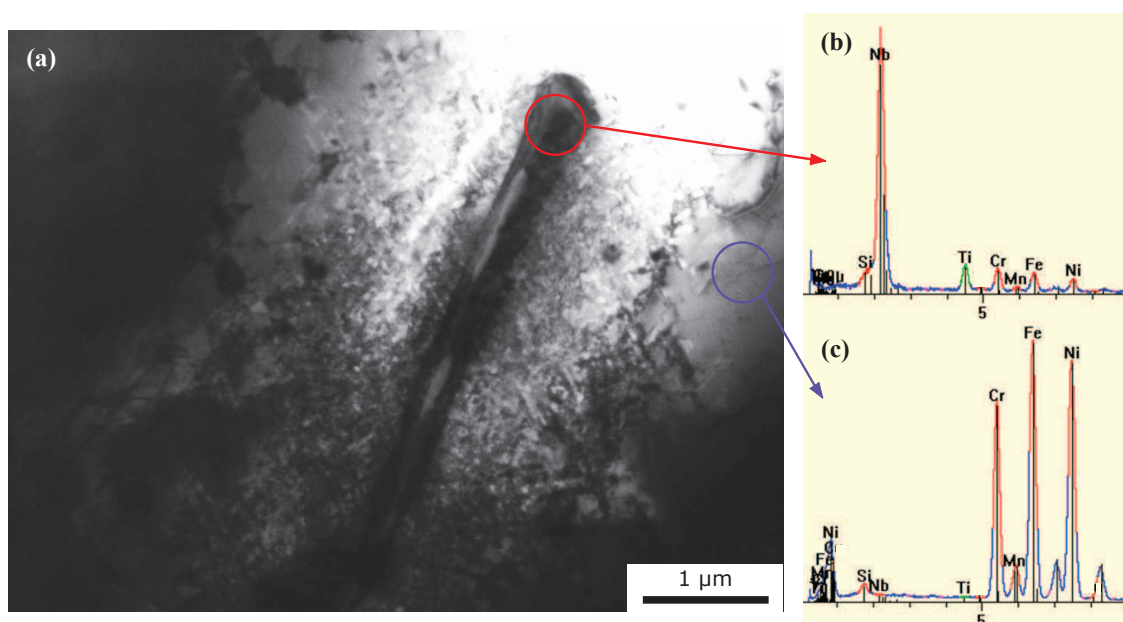
	Fe	Ni	Cr	Nb	Si	Mn	Mo	V	Ti	W
<b>AM2-V (Secondaire)</b>	31	31	21	12	-	2	2	1	-	-
<b>AM2-V (Primaire)</b>	6	5	7	76	1	-	4	1	-	-
<b>AM3-TiW (Primaire)</b>	5	4	5	77	1	-	3	-	5	-

Dans le cas de l'alliage AM2-V, le vanadium et le molybdène sont contenus au sein des carbures secondaires du NbC. Nous pouvons en effet affirmer que le signal de ces deux éléments provient bien de ce carbure puisqu'ils ont également été détectés lors de l'analyse chimique d'un carbure primaire, beaucoup moins sujette à la contamination par les phases environnantes (cf. figure 5.26 (a,d)). Ces résultats sont en accord avec les analyses EDX effectuées au préalable au sein des microstructures brutes de coulée, malgré une teneur en molybdène anormalement haute (4%) au regard de sa très faible concentration dans l'alliage. Enfin, notons que le vanadium est détecté au sein des carbures secondaires, ce qui conforte les résultats des calculs réalisés via Thermo-Calc et TC-PRISMA.

De la même manière, les mesures de la composition du carbure de niobium au sein de l'alliage AM3-TiW ont révélé un enrichissement important en titane de ce dernier (cf. figure 5.27). Ces analyses confortent les résultats des calculs thermodynamiques et cinétiques, ainsi que ceux obtenus lors de la caractérisation des alliages dans leur état brut de coulée.



**Figure 5.26** – Analyse chimique des carbures NbC au sein de l'alliage AM2-V vieilli 100 h à 750°C. Spectres EDX associés à la matrice et aux carbures NbC (a,d) primaire et (b,c,e,f) secondaire.

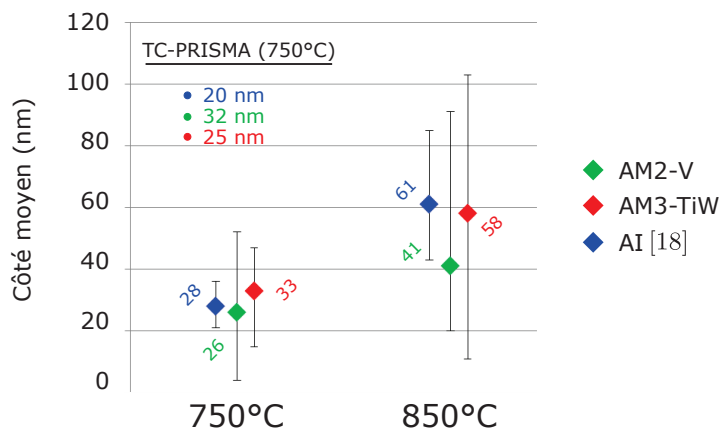


**Figure 5.27** – Analyse chimique du carbure NbC au sein de l'alliage AM3-TiW vieilli 100 h à 750°C. Spectres EDX associés à la matrice et au carbure NbC primaire.

### 5.2.3 Taille des précipités

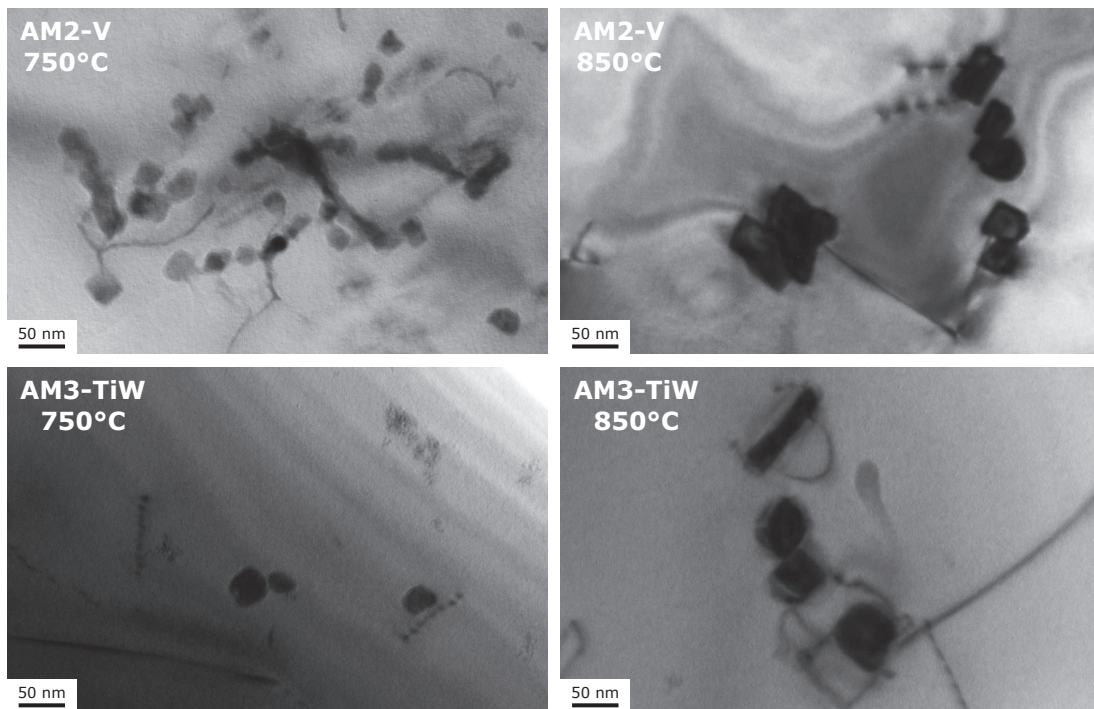
Nous avons mesuré les tailles moyennes des précipités secondaires du NbC au sein des alliages AM1, AM2-V et AM3-TiW à partir des images MET. Pour chaque état microstructural, une cinquantaine de particules ont été placées en condition d'orientation proches d'un axe de zone de type  $\langle 100 \rangle$ , de sorte à pouvoir mesurer la longueur moyenne des côtés.

La figure 5.28 résume les résultats de ces mesures. Pour une température de vieillissement de 750 °C, le côté des précipités est d'une trentaine de nanomètres en moyenne au sein des trois alliages. La taille des précipités augmente entre 750 °C et 850 °C en raison d'une croissance plus rapide et probablement d'un nombre de germes moindre, la force de germination diminuant avec la température. En effet, à 850 °C, le côté moyen des particules au sein de l'alliage AI vaut plus du double de celui mesuré à 750 °C (61 nm contre 28 nm). L'augmentation de taille des précipités est également très marquée au sein de l'alliage AM3-TiW, les côtés moyens mesurés étant de 33 nm et 58 nm respectivement à 750 °C et 850 °C. Dans les deux états étudiés, et en particulier à 850 °C, l'alliage AM2-V est caractérisé par la taille de précipités la plus faible.



**Figure 5.28** – Côté moyen des particules de NbC au sein des alliages AI, AM2-V et AM3-TiW après des vieillissements de 100 h à 750 °C et 850 °C. Résultats issus des mesures au MET.

Les simulations réalisées via le logiciel TC-PRISMA (cf. figure 5.28) suggéraient qu'à 750 °C, des ajouts de vanadium, de titane et de tungstène résulteraient en une légère augmentation de la taille des précipités du NbC. Les résultats présentés ci-dessus ne confirment cette tendance que pour l'alliage AM3-TiW, la précipitation du NbC au sein de l'alliage AM2-V apparaissant même au contraire plus fine que dans l'alliage AI. A 850 °C par contre, la précipitation du NbC est plus fine au sein des deux nouveaux alliages qu'au sein de l'alliage AI.



**Figure 5.29** – Précipitation secondaire du carbure NbC pour les différents états microstructuraux des alliages AM2-V et AM3-TiW. Imagerie MET en champ clair en conditions d'orientation AZ  $\langle 100 \rangle$ .

### 5.3 Résumé

Les alliages AM2-V et AM3-TiW, dont les compositions ont été choisies sur la base des résultats de simulations via les logiciels Thermo-Calc et TC-PRISMA, ont été soumis à des vieillissements dans une gamme de températures allant de 650 °C à 980 °C. L'étude des microstructures vieilles nous a permis de mettre en évidence l'influence d'un ajout de vanadium (alliage AM2-V) et d'ajouts combinés de titane et de tungstène (alliage AM3-TiW) sur la précipitation secondaire des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC au sein des alliages HP.

Les effets d'un ajout de **vanadium** sur la précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  apparaissent fortement influencés par la température de vieillissement. D'une manière générale, l'ajout du vanadium aux alliages HP entraîne une baisse de la fraction surfacique apparente du carbure secondaire  $M_{23}C_6$ .

A 750 °C, sa présence au sein de la matrice entraîne un affinement et une densification notables de la précipitation du  $M_{23}C_6$ . Cet effet, bénéfique en termes de résistance au mouvement des dislocations, n'est cependant pas observé aux températures supérieures (850 °C et 980 °C), la population du  $M_{23}C_6$  secondaire y apparaissant globalement plus clairsemée et très hétérogène en termes de taille de précipités. Le vanadium participe également à la précipitation secondaire du carbure NbC, au sein

duquel il est incorporé en faible quantité. Sa présence dans l'austénite entraîne l'affinement des carbures de niobium secondaires par rapport à l'alliage de composition standard, et ce dans tous les états étudiés.

L'étude de l'alliage contenant du **titane** et du **tungstène** a révélé une précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  moins abondante dans tous les états vieillis considérés. Elle est caractérisée, à basse température, par un nombre de précipités nettement plus élevé, et de ce fait bien plus fins, qu'au sein de l'alliage de composition standard. A plus haute température, bien que la différence soit moins marquée, en particulier en termes de densité surfacique de particules, la précipitation secondaire reste globalement plus fine.

Les deux nouveaux alliages sont donc caractérisés par une fraction surfacique de  $M_{23}C_6$  secondaire plus faible que les alliages AI et AM1. La teneur en carbone étant identique au sein des trois alliages, ce résultat suggère que la précipitation secondaire du carbure NbC a, en contrepartie, vraisemblablement été favorisée par les ajouts de vanadium et de titane/tungstène, comme le prévoyaient les simulations réalisées en amont. Les observations au MET ont montré que la taille moyenne des précipités de NbC au sein des alliages AM2-V et AM3-TiW n'est supérieure à celle mesurée au sein de l'alliage AM1 dans aucun des états microstructuraux étudiés. Ainsi, si la fraction du carbure NbC est effectivement plus élevée au sein de ces deux alliages, cela résulte principalement d'une augmentation du nombre de précipités. Les ajouts de titane/tungstène et de vanadium n'impactent donc pas la précipitation du NbC en termes de taille de précipités, mais entraînent plutôt sa densification, en accord avec les simulations réalisées via les logiciels Thermo-Calc et TC-PRISMA.



# Conclusions et Perspectives

La microstructure des alliages HP est optimisée pour résister aux mécanismes de fluage. Au sein des stations industrielles de vaporeformage, ces alliages constituent les tubes réactionnels, exposés à des températures comprises entre 700 °C et 1000 °C et soumis à des pressions gazeuses internes pouvant atteindre 4 à 5 MPa.

D'une part, la composition chimique particulière des tubes et le procédé de coulée centrifuge par lequel ils sont élaborés permettent la formation d'une macrostructure constituée de grains colonnaires millimétriques et d'un réseau de carbures primaires micrométriques aux espaces inter-dendritiques. Cette structure brute de coulée confère au matériau une bonne résistance au fluage diffusif.

D'autre part, la précipitation secondaire intervenant en cours de service consécutivement à la transformation des carbures primaires apporte un renforcement supplémentaire aux tubes contre le fluage par mouvement des dislocations. Dans la gamme de températures considérée, les carbures primaires de chrome  $M_7C_3$  se transforment en  $M_{23}C_6$ , entraînant ainsi un important relargage de carbone dans la matrice. Il en résulte la précipitation simultanée de deux populations de carbures secondaires. Le  $M_{23}C_6$  précipite de manière homogène dans l'austénite, sous forme de fins cuboïdes de quelques centaines de nanomètres. Le NbC précipite quant à lui principalement sur les dislocations, la taille moyenne des particules atteignant typiquement quelques dizaines de nanomètres. Dans les premiers stades du vieillissement à haute température, ces précipités constituent une contrainte au mouvement des dislocations en régime de fluage. Néanmoins, la coalescence du  $M_{23}C_6$  affaiblira lentement la microstructure, et mènera, à terme, à l'endommagement rapide du matériau.

Notre étude a été consacrée à l'optimisation des caractéristiques de la précipitation secondaire. Dans l'optique d'en améliorer les propriétés en termes de résistance au fluage, nous nous sommes concentrés sur deux critères. Le premier consiste en une densification, et donc en un affinement, de la population du  $M_{23}C_6$  secondaire. Ce carbure précipite en effet de manière abondante dans la matrice, et un nombre élevé de fins précipités représente autant d'obstacles au mouvement des dislocations. La seconde idée repose sur le rôle très favorable du NbC : ce dernier est en effet connu pour sa résistance à la coalescence [39, 40] et constitue, de par son mode de germination, un ancrage aux dislocations, empêchant ainsi leur mouvement [17, 20, 37].



Pour atteindre ces objectifs, nous avons considéré l'ajout de nouveaux éléments à la composition standard des alliages HP. La présence d'éléments carburigènes influence en effet l'équilibre thermodynamique du système et la cinétique de précipitation des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC dans l'austénite.

Dans un premier temps, une campagne de simulations a été menée via le logiciel TC-PRISMA afin d'étudier l'effet de certains éléments d'alliage sur les caractéristiques de la précipitation secondaire.

Sur la base de résultats issus de la littérature [13, 19, 36, 42], nous nous sommes intéressés à l'influence d'additions combinées de titane et de tungstène, leur présence dans les alliages HP étant bénéfique contre la formation de la phase G, une phase néfaste à l'encontre des propriétés mécaniques des tubes. Nos simulations ont révélé que le titane participait fortement à la précipitation du carbure NbC et que sa présence dans l'austénite provoquait de ce fait une augmentation de la fraction volumique de ce carbure, notamment par un nombre de précipités plus important. En parallèle, la fraction volumique du  $M_{23}C_6$  diminue, et sa précipitation apparaît significativement plus fine et plus dense qu'en l'absence de titane/tungstène dans la matrice.

Le rôle du vanadium a également été étudié. Bien que n'ayant jamais été incorporé aux alliages HP, cet élément carburigène est connu pour sa tendance à former le carbure de type VC, très semblable au NbC : il était donc susceptible d'influer sur la précipitation secondaire. Les résultats de nos simulations ont confirmé cette tendance, la présence du vanadium dans la matrice semblant résulter en une légère augmentation du nombre de précipités du NbC et de leur taille moyenne, au détriment du  $M_{23}C_6$ .

Deux alliages modèles, l'un contenant du vanadium et l'autre des additions de titane/tungstène, nommés respectivement AM2-V et AM3-TiW, ont été coulés au laboratoire et vieillis 100 h sans sollicitation mécanique à des températures comprises entre 650 °C et 980 °C. Leurs microstructures ont été étudiées et comparées à celle d'un troisième alliage modèle et d'un alliage industriel, de compositions chimiques standard, nommés AM1 et AI respectivement.

Les ajouts de vanadium et de titane/tungstène n'entraînent pas de modifications majeures de la microstructure à l'état brut de coulée. Dans tous les alliages, la matrice austénitique et les carbures  $M_7C_3$  et NbC constituent les trois phases primaires. La morphologie du NbC primaire semble néanmoins impactée par la présence du titane : ce carbure présente en effet un aspect plus massif et plus fragmenté au sein de l'alliage AM3-TiW. A l'inverse, le carbure  $M_7C_3$  affiche une morphologie plus

globulaire dans l'alliage contenant du vanadium.

La caractérisation des microstructures vieilles a mis en évidence une densification et un affinement manifestes de la précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  dus à la présence de titane et de tungstène dans l'alliage AM3-TiW. Cet effet est d'autant plus marqué que la température de vieillissement est faible. A 750 °C, le nombre moyen de particules mesuré dans l'alliage AM3-TiW est presque le double de celui mesuré dans l'alliage de composition standard, et le côté moyen des précipités y est bien inférieur (160 nm contre 240 nm pour l'alliage AM1). Ce résultat confirme les tendances prévues par nos simulations et constitue un élément d'optimisation microstructurale déterminant contre le mouvement des dislocations en régime de fluage. Dans tous les états vieillis, la fraction surfacique des précipités du  $M_{23}C_6$ , mesurée au sein des ZPS, est plus faible dans l'alliage AM3-TiW. En parallèle, notre étude de la précipitation secondaire du carbure NbC n'a pas révélé d'augmentation notable de la taille moyenne des précipités, malgré leur enrichissement important en titane : il est donc très probable que ces précipités soient plus nombreux grâce à la présence de cet élément dans la matrice.

La précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  semble être plus fortement impactée par la température en présence de vanadium dans la matrice. A 750 °C, les précipités sont plus fins et légèrement plus nombreux que dans l'alliage AM1. A des températures supérieures néanmoins, leur densité chute brusquement et devient bien plus faible qu'au sein des autres alliages. De plus, la taille moyenne des particules augmente considérablement, et devient très hétérogène à haute température. Dans tous états vieillis, la fraction surfacique des précipités du  $M_{23}C_6$  est inférieure à celle mesurée au sein de l'alliage AI. La précipitation secondaire du carbure NbC apparaît en revanche plus fine dans l'alliage AM2-V. La différence avec l'alliage AI est très mince à 750 °C et devient plus importante à 850 °C, où la taille moyenne des particules mesurées est de 41 nm, contre 61 nm pour l'alliage de composition standard. La présence du vanadium est donc susceptible de favoriser une précipitation abondante du NbC dans la matrice.

Des essais de fluage devront évidemment être menés afin d'évaluer l'impact des modifications apportées à la précipitation secondaire du point de vue des propriétés mécaniques. Les conditions expérimentales posent question, puisque les alliages HP affichent une durée de vie très longue en milieu industriel. Des essais "accélérés", à des températures élevées et sous des sollicitations supérieures aux contraintes de service, sont donc à envisager.



# Bibliographie

- [1] *STEEL CASTINGS HANDBOOK Supplement 9 High Alloy Data Sheets Heat Series Steel - Steel Founders Society of America*, btitle, 2004.
- [2] G. D. BARBABELA, L. H. de ALMEIDA, T. L. da SILVEIRA et I. LE MAY : Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel. *Materials Characterization*, 26(3):193–197, 1991.
- [3] F. NUNES, J. DILLE, J.-L. DELPLANCKE et L. de ALMEIDA : Yttrium addition to heat-resistant cast stainless steel. *Scripta Materialia*, 54(9):1553–1556, 2006.
- [4] F. GIROUDIÈRE et A. LE GALL : Production des gaz de synthèse par vapo-reformage. *Techniques de l'ingénieur Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie*, base documentaire : TIB329DUO.(ref. article : j5480), 2016.
- [5] M. GARBIAK, W. JASIŃSKI et B. PIEKARSKI : Materials for Reformer Furnace Tubes. History of evolution. *Archives of Foundry Engineering*, 11(SI 2):47–52, 2011.
- [6] J.-M. GONG, S.-T. TU et K.-B. YOON : Damage assessment and maintenance strategy of hydrogen reformer furnace tubes. *Engineering Failure Analysis*, 6(3): 143–153, 1999.
- [7] J. SWAMINATHAN, K. GUGULOTH, M. GUNJAN, P. ROY et R. GHOSH : Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary reformer heater tubes. *Engineering Failure Analysis*, 15(4):311–331, 2008.
- [8] J. HOCHMANN : Aciers et alliages réfractaires. *Techniques de l'ingénieur Aciers inoxydables, aciers réfractaires et aciers résistant au fluage*, base documentaire : TIB346DUO.(ref. article : m325), 2016.
- [9] G. MURRY : Aciers résistant au fluage. *Techniques de l'ingénieur Aciers inoxydables, aciers réfractaires et aciers résistant au fluage*, base documentaire : TIB346DUO.(ref. article : m329), 2016.
- [10] O. JOOS, R. MOLINS, J. FURTADO et S. WASTIAUX : The Effect Of Temperature On The Microstructural Stability Of An HP40 Alloy. NACE International, 2007.
- [11] A. A. KAYA : Microstructure of HK40 alloy after high-temperature service in oxidizing/carburizing environment: II. Carburization and carbide transformations. *Materials Characterization*, 49(1):23–34, 2002.
- [12] T. SOURMAIL : Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*, 17(1):1–14, 2001.

- [13] L. H. de ALMEIDA, A. F. RIBEIRO et I. LE MAY : Microstructural characterization of modified 25cr–35ni centrifugally cast steel furnace tubes. *Materials Characterization*, 49(3):219–229, 2003.
- [14] E. KENIK : Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term ageing. *Scripta Materialia*, 49(2):117–122, 2003.
- [15] F. G. CABALLERO, P. IMIZCOZ, V. LOPEZ, L. F. ALVAREZ et C. G. de ANDRÉS : Use of titanium and zirconium in centrifugally cast heat resistant steel. *Materials Science and Technology*, 23(5):528–534, 2007.
- [16] X. Q. WU, H. M. JING, Y. G. ZHENG, Z. M. YAO, W. KE et Z. Q. HU : The eutectic carbides and creep rupture strength of 25cr20ni heat-resistant steel tubes centrifugally cast with different solidification conditions. *Materials Science and Engineering: A*, 293(1–2):252–260, 2000.
- [17] R. C. L. R. C. ECOB : The formation of G-phase in 20/25 Nb stainless steel AGR fuel cladding alloy and its effect on creep properties. *Journal of Materials Science*, 22(8):2867–2880, 1987.
- [18] G. D. de ALMEIDA SOARES, L. H. de ALMEIDA, T. L. da SILVEIRA et I. LE MAY : Niobium additions in HP heat-resistant cast stainless steels. *Materials Characterization*, 29(3):387–396, 1992.
- [19] ANDRÉ FREITAS RIBEIRO, ROGÉRIO TAVARES BORGES et LUIZ HENRIQUE DE ALMEIDA : Phase Transformation in Heat Resistant Steels Observed by Stem. (NbTi)C - NiNbSi (G-Phase). *Acta Microscopica*, 11(1):59–63, 2002.
- [20] K. MAMINSKA : *Optimisation microstructurale d'un acier HP pour des applications à haute température*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013.
- [21] F. NUNES, L. de ALMEIDA, J. DILLE, J.-L. DELPLANCKE et I. LE MAY : Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels. *Materials Characterization*, 58(2):132–142, 2007.
- [22] R. A. PEDRO IBAÑEZ, G. D. de ALMEIDA SOARES, L. H. de ALMEIDA et I. LE MAY : Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels. *Materials Characterization*, 30(4):243–249, 1993.
- [23] J. LAIGO, F. CHRISTIEN, R. LE GALL, F. TANCRET et J. FURTADO : SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD characterization of carbides in HP type heat resistant alloys. *Materials Characterization*, 59(11):1580–1586, 2008.
- [24] Q. CHEN, C. THOMAS et D. KNOWLES : Characterisation of 20cr32ni1nb alloys in as-cast and Ex-Service conditions by SEM, TEM and EDX. *Materials Science and Engineering: A*, 374(1-2):398–408, 2004.

- [25] R. VOICU, J. LACAZE, E. ANDRIEU, D. POQUILLON et J. FURTADO : Creep and tensile behaviour of austenitic Fe–Cr–Ni stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*, 510-511:185–189, 2009.
- [26] F. BECKITT et B. CLARK : The shape and mechanism of formation of M23c6 carbide in austenite. *Acta Metallurgica*, 15(1):113–129, 1967.
- [27] T. SOURMAIL et H. K. D. H. BHADESHIA : Microstructural evolution in two variants of NF709 at 1023 and 1073 K. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(1):23–34, 2005.
- [28] S. SHI et J. LIPPOLD : Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels — HP–Nb modified and 20–32nb. *Materials Characterization*, 59(8):1029–1040, 2008.
- [29] R. KIRCHHEINER et P. WOELPERT.
- [30] G. D. BARBABELA, L. H. de ALMEIDA, T. L. da SILVEIRA et I. LE MAY : Phase characterization in two centrifugally cast HK stainless steel tubes. *Materials Characterization*, 26(1):1–7, 1991.
- [31] J. RODRÍGUEZ, S. HARO, A. VELASCO et R. COLÁS : A metallographic study of aging in a cast heat-resisting alloy. *Materials Characterization*, 45(1):25–32, 2000.
- [32] B. PIEKARSKI : Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni–Cr cast austenitic steels. *Materials Characterization*, 47(3–4):181–186, 2001.
- [33] S. BORJALI, S. R. ALLAHKARAM et H. KHOSRAVI : Effects of working temperature and carbon diffusion on the microstructure of high pressure heat-resistant stainless steel tubes used in pyrolysis furnaces during service condition. *Materials & Design*, 34:65–73, 2012.
- [34] K. G. BUCHANAN et M. V. KRAL : Crystallography and Morphology of Niobium Carbide in As-Cast HP-Niobium Reformer Tubes. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43(6):1760–1769, 2012.
- [35] J. LAIGO, F. TANCRET, R. LE GALL, F. CHRISTIEN et J. FURTADO : The Influence of Phase Transformations on Creep Resistance in Fe–Ni–Cr Alloys for Reformer Tube Applications. pp. 43–49. ASME, 2007.
- [36] A. ALVINO, D. RAMIRES, A. TONTI et D. LEGA : Influence of chemical composition on microstructure and phase evolution of two HP heat resistant stainless steels after long term plant-service aging. *Materials at High Temperatures*, 31(1):2–11, 2014.
- [37] B. PENG, H. ZHANG, J. HONG, J. GAO, H. ZHANG, J. LI et Q. WANG : The evolution of precipitates of 22cr–25ni–Mo–Nb–N heat-resistant austenitic steel

- in long-term creep. *Materials Science and Engineering: A*, 527(16-17):4424–4430, 2010.
- [38] Y. WANG et H. ZUROB : The precipitation of NbC on dislocations in austenite. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 74(0):s1213–s1215, 2002.
- [39] H. WEN-TAI et R. W. K. HONEYCOMBE : Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels: Part 2 Effects of Nb, Ti, and Zr. *Materials Science and Technology*, 1(5):390–397, 1985.
- [40] J.-H. SHIM, E. KOZESCHNIK, W.-S. JUNG, S.-C. LEE, D.-I. KIM, J.-Y. SUH, Y.-S. LEE et Y. W. CHO : Numerical simulation of long-term precipitate evolution in austenitic heat-resistant steels. *Calphad*, 34(1):105–112, 2010.
- [41] A. ALVINO, D. LEGA, F. GIACOBBE, V. MAZZOCCHI et A. RINALDI : Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions. *Engineering Failure Analysis*, 17(7-8):1526–1541, 2010.
- [42] J. YAN, Y. GAO, F. YANG, C. YAO, Z. YE, D. YI et S. MA : Effect of tungsten on the microstructure evolution and mechanical properties of yttrium modified HP40nb alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 529:361–369, 2011.
- [43] I. LE MAY, T. da SILVEIRA et C. VIANNA : Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 66(1-3):233–241, 1996.
- [44] H. RIEDEL : *Fracture at high temperatures*. Springer, 1987.
- [45] M. E. KASSNER : *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys*. Butterworth-Heinemann, 2004.
- [46] T. J. GINTER, P. K. CHAUDHURY et F. A. MOHAMED : An investigation of Harper–Dorn creep at large strains. *Acta Materialia*, 49(2):263–272, 2001.
- [47] F. NABARRO : Do we have an acceptable model of power-law creep? *Materials Science and Engineering: A*, 387-389:659–664, 2004.
- [48] F. A. MOHAMED : Harper–Dorn creep: Controversy, requirements, and origin. *Materials Science and Engineering: A*, 463(1-2):177–184, 2007.
- [49] J. WEERTMAN : Creep of polycrystalline aluminium as determined from strain rate tests. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 4(4):230–234, 1956.
- [50] L. BONACCORSI, E. GUGLIELMINO, R. PINO, C. SERVETTO et A. SILI : Damage analysis in Fe–Cr–Ni centrifugally cast alloy tubes for reforming furnaces. *Engineering Failure Analysis*, 36:65–74, 2014.
- [51] T. BENLAHARCHE : *Etude et Modélisation Thermodynamique du système Mo–Pt–Si*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy, 2008.

- [52] Y.P. KHANNA et T.J. TAYLOR : Comments and Recommendations on the Use of the Avrami Equation for Physico-Chemical Kinetics. *Polymer Engineering and Science*, 28(16):1042–1045, 1998.
- [53] Z.-j. YAN, S.-e. DANG, X.-h. WANG et P.-x. LIAN : Applicability of Johnson-Mehl-Avrami model to crystallization kinetics of Zr60al15ni25 bulk amorphous alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(1):138–144, 2008.
- [54] R. W. CAHN et P. HAASEN, éditeurs. *Physical metallurgy*. North-Holland, Amsterdam ; New York, 4th, rev. and enhanced ed édition, 1996.
- [55] P. HAASEN et AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN GÖTTINGEN, éditeurs. *Decomposition of alloys, the early stages: proceedings of the 2nd Acta-Scripta Metallurgica Conference, Sonnenberg, Germany, 19-23 September 1983*. Numéro 2 de Acta-scripta metallurgica proceedings series. Pergamon Press, Oxford [Oxfordshire] ; New York, 1st ed édition, 1984.
- [56] R. BECKER et W. DÖRING : Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Annalen der Physik*, 416(8):719–752, 1935.
- [57] F. PERRARD, A. DESCHAMPS et P. MAUGIS : Modelling the precipitation of NbC on dislocations in alpha-Fe. *Acta Materialia*, 55(4):1255–1266, 2007.
- [58] R. WAGNER, R. KAMPMANN et P. W. VOORHEES : Homogeneous Second-Phase Precipitation. Dans G. KOSTORZ, éditeur : *Phase Transformations in Materials*, pp. 309–407. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2005.
- [59] N.FUJITA et H.K.D.H.BHADESHIA : Modelling precipitation of niobium carbide in austenite: multicomponent diffusion, capillarity, and coarsening. *Materials Science and Technology*, 17:403–408, 2001.
- [60] T. SOURMAIL et H. BHADESHIA : Modelling simultaneous precipitation reactions in austenitic stainless steels. *Calphad*, 27(2):169–175, 2003.
- [61] Q. CHEN, J. JEPPSSON et J. ÅGREN : Analytical treatment of diffusion during precipitate growth in multicomponent systems. *Acta Materialia*, 56(8):1890–1896, 2008.
- [62] J. S. LANGER et A. J. SCHWARTZ : Kinetics of nucleation in near-critical fluids. *Physical Review A*, 21(3):948–958, 1980.
- [63] B. PENG, H. ZHANG, J. HONG, J. GAO, H. ZHANG, Q. WANG et J. LI : The effect of M23c6 on the high-temperature tensile strength of two austenitic heat-resistant steels: 22cr–25ni–Mo–Nb–N and 25cr–20ni–Nb–N. *Materials Science and Engineering: A*, 528(10-11):3625–3629, 2011.
- [64] Y.QILONG, Y.LI, Z.SUN et B.WU : Theoretical calculation of specific interfacial energy of semicoherent interface between microalloy carbonitrides and austenite. *Acta Metallurgica Sinica*, 2(2):153–156, 1989.



- [65] R. LAGNEBORG, T. SIWECKI, S. ZAJAC et B. HUTCHINSON : The role of vanadium in microalloyed steels. *The Scandinavian Journal of Metallurgy*, 28(5):186–241, 1999.
- [66] P. MICHAUD, D. DELAGNES, P. LAMESLE, M. MATHON et C. LEVAILLANT : The effect of the addition of alloying elements on carbide precipitation and mechanical properties in 5% chromium martensitic steels. *Acta Materialia*, 55(14):4877–4889, 2007.
- [67] P. MAUGIS et M. GOUNÉ : Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model. *Acta Materialia*, 53(12):3359–3367, 2005.
- [68] D. ACEVEDO REYES : *Evolution de l'état de précipitation au cours de l'austénitisation d'aciers microalliés au vanadium et au niobium*. Thèse de doctorat, INSA Lyon, Lyon, 2007.
- [69] P. STECHER, F. BENESOVSKY, F. NECKEL, A. NOWOTNY et H. MONATSH : Untersuchungen in den Systemen Titan (Zirkonium, Hafnium)–Niob–Kohlenstoff. *Chemical Monthly*, 5:1630–1645, 1964.
- [70] L.E. TOTH : *Transition metal carbides and nitrides*. Academic Press, New York and London. 1971.
- [71] E. PARTHÉ et K. YVON : On the crystal chemistry of the close packed transition metal carbides. II. A proposal for the notation of the different crystal structures. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26(2):153–163, 1970.
- [72] L. WU, Y. WANG, Z. YAN, J. ZHANG, F. XIAO et B. LIAO : The phase stability and mechanical properties of Nb–C system: Using first-principles calculations and nano-indentation. *Journal of Alloys and Compounds*, 561:220–227, 2013.
- [73] S. MAROPOULOS, N. RIDLEY et S. KARAGIANNIS : Structural variations in heat treated low alloy steel forgings. *Materials Science and Engineering: A*, 380(1-2):79–92, 2004.
- [74] S. YAMASAKI et H. K. D. H. BHADESHIA : Modelling and characterisation of  $V_4C_3$  precipitation and cementite dissolution during tempering of Fe-C-V martensitic steel. *Materials Science and Technology*, 19(10):1335–1343, 2003.

NNT : 2016 LYSE M011

Robin GUIZ

## ON THE EFFECTS OF TITANIUM/TUNGSTEN AND VANADIUM ADDITIONS ON SECONDARY CARBIDES PRECIPITATION IN MODEL HP ALLOYS

Speciality : Material Science and Engineering

Keywords : Carbides precipitation,  $M_{23}C_6$  carbide, NbC carbide, HP alloys, Phase transformation, Precipitation modelling

Abstract :

HP alloys are typically used as steam methane reforming tubes in the petrochemical industry. During service, they are exposed to temperatures between 700 °C and 1000 °C under gaz pressure of several MPa. Their as-cast microstructure, together with fine in-situ secondary precipitation, provide these alloys with an excellent resistance to creep deformation. Nevertheless, after long-time ageing, coarsening of secondary carbides leads to the weakening of the tubes and therefore to an accelerated damaging.

The effects of some alloying elements (V, Ti/W) on secondary precipitation of  $M_{23}C_6$  and NbC carbides were investigated through numerical simulations performed with TC-PRISMA software. On the basis of encouraging results in terms of precipitation optimization, two model HP-type alloys were cast at the laboratory and aged in the range of temperatures corresponding to service conditions. As-cast microstructures were first compared with an industrial "standard" alloy. Then, secondary precipitation were characterized for all the alloys and all ageing temperatures. Microstructural investigation highlighted the beneficial effect of vanadium and titanium/tungsten additions on secondary precipitation characteristics.

NNT : 2016 LYSE M011

Robin GUIZ

# INFLUENCE D'ADDITIONS DE TITANE/TUNGSTÈNE ET DE VANADIUM SUR LA PRÉCIPITATION DE CAR- BURES SECONDAIRES AU SEIN D'ALLIAGES MODÈLES DE TYPE HP

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Mots clés : Précipitation, Carbure  $M_{23}C_6$ , Carbure NbC, Alliages HP, Trans-  
formation de phases, Simulation de la précipitation

Résumé :

Les alliages de type HP constituent un matériau de choix pour l'élaboration des tubes de vaporeformage et de vapocraquage dans l'industrie pétrochimique. Exposés à des températures comprises entre 700 °C et 1000 °C sous des pressions gazeuses de plusieurs MPa, leur microstructure initiale associée à une fine précipitation secondaire, intervenant en cours de service, leur confèrent une excellente résistance aux mécanismes de fluage auxquels ils sont sujets. Néanmoins, à terme, la coalescence des précipités conduit à la dégradation rapide des tubes.

Les effets de certains éléments d'alliages (V, Ti/W) sur la précipitation secondaire des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC ont été étudiés au travers de simulations via le logiciel TC-PRISMA. Sur la base de résultats prometteurs en termes d'optimisation des caractéristiques de la précipitation, deux alliages modèles ont été coulés au laboratoire et soumis à divers vieillissements dans la gamme de température correspondant aux conditions de service. Les microstructures de ces alliages ont d'abord été comparées à celle d'un alliage HP industriel de composition standard à l'état brut de coulée. La précipitation secondaire a par la suite été caractérisée au sein des trois alliages dans les différents états vieillis. Les investigations microstructurales ont permis de mettre en avant certains effets bénéfiques d'un ajout de vanadium et d'ajouts combinés de titane et de tungstène sur les caractéristiques de la précipitation secondaire.