



**HAL**  
open science

# Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de vieillissement de la ferrite d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés

Romain Badyka

► **To cite this version:**

Romain Badyka. Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de vieillissement de la ferrite d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMR072 . tel-01974450

**HAL Id: tel-01974450**

**<https://theses.hal.science/tel-01974450>**

Submitted on 8 Jan 2019

**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.



Normandie Université

## THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique

Préparée au sein de « Groupe de physique des matériaux (Université de Rouen) »

### Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de vieillissement de la ferrite d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés

Présentée et soutenue par  
Romain BADYKA

Thèse soutenue publiquement le 6 décembre 2018  
devant le jury composé de

|                       |  |                     |
|-----------------------|--|---------------------|
| M. Mohamed GOUNE      | Professeur des Universités / ICBM                        | Rapporteur          |
| M. Lorenzo MARLERBA   | Professeur chercheur / CIEMAT                            | Rapporteur          |
| M. Didier BLAVETTE    | Professeur des Universités/ GPM -<br>Université de Rouen | Examineur           |
| M. Yann LE BOUAR      | Directeur de recherche / CNRS - ONERA                    | Examineur           |
| M. Sébastien SAILLET  | Ingénieur de recherche / EDF R&D                         | Examineur           |
| Mme Cristelle PAREIGE | Maitre de conférences / GPM - Université<br>de Rouen     | Directrice de thèse |

Thèse dirigée par Cristelle PAREIGE, laboratoire Groupe de physique des matériaux-UMR 6634 CNRS-  
Université de Rouen Normandie





---

## Remerciement

Je remercie tout d'abord Monsieur Philippe Pareige, directeur du Groupe de Physique des Matériaux pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein du laboratoire.

Je remercie en particulier Madame Cristelle Pareige, directrice de cette thèse, d'avoir accepté de m'encadrer, de m'aider durant ces trois années. Je lui suis reconnaissant pour le temps conséquent qu'elle m'a accordé, pour l'encadrement, la transmission de son savoir, mais également pour les différentes conversations professionnelles. Je salue sa sympathie, sa patience et son aide tout au long de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Sébastien SAILLET et Monsieur Christophe Domain, ingénieurs de recherche dans le centre R&D d' EDF à la Renardières, pour m'avoir fait confiance sur le sujet et pour leurs discussions constructives.

Je remercie également Monsieur Ghias Monnet pour son expertise sur les mécanismes de durcissement et Monsieur Emeric Brantus pour la découpe et la préparation des échantillons.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Mohamed Goune et Lorenzo Malerba d'avoir accepté de rapporter cette thèse.

Je remercie l'ensemble des personnes du GPM, qui m'ont aidé à mener à bien ce travail de thèse. Je leur suis reconnaissant de l'accueil et de la sympathie qu'ils ont porté à mon égard. Je pense particulièrement à Fabien Cuvilly, Béatrice Foulon, Gerald Da Costa, Auriane Etienne et Ivan Blum. Je remercie également Monsieur Frédéric Danoix pour les discussions à propos de mon sujet et le partage de ses créneaux de sonde atomique.

Je remercie l'ensemble des doctorants et post-doctorants du GPM pour les bons moments passés ensemble, pour les discussions que nous avons pu avoir, mais surtout pour les moments de pause du midi, ou encore ceux passés autour d'un verre. Bref, je suis très reconnaissant envers mes camarades pour leur aide et l'ambiance qu'ils ont su créer au quotidien. Je pense particulièrement à Antoine, Claire, Olah, Solène, Begonia, Mikola et Damien.

Les meilleurs pour la fin, je remercie surtout Baptiste, Amandine, Antoine (« junior »), Maxime, Matthieu, Kriss et Tanguy pour les bons moments ensemble et nos soirées de folie !

Enfin, je remercie ma mère pour son soutien durant la thèse et sur l'ensemble de mon parcours universitaire. Je n'aurai jamais pu arriver jusque-là sans ses encouragements.



# Sommaire

|   |    |
|---|----|
| Remerciements.....  | 3  |
| Sommaire .....  | 5  |
| Introduction générale .....   | 9  |
| Chapitre I.Généralités et transformations de phases des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés durant le vieillissement thermique..... | 13 |
| I. Introduction .....   | 14 |
| 1. Contexte .....   | 14 |
| 2. Fabrication des pièces en aciers inoxydables austéno-ferritiques.....  | 15 |
| 3. Microstructure et différents éléments des aciers inoxydables austéno-ferritiques   | 16 |
| II. Vieillissement et évolution des propriétés macroscopiques.....  | 18 |
| III. Transformations de phase dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques .....   | 20 |
| 1. Théorie thermodynamique de démixtion .....   | 20 |
| 2. Décomposition spinodale.....   | 24 |
| 3. Précipitation de la phase G.....   | 31 |
| IV. Equivalence temps-température .....   | 39 |
| V. Effets des transformations de phase sur le durcissement .....  | 42 |
| 1. Modèle de durcissement dans le cas de la décomposition spinodale.....  | 43 |
| 2. Modèle de durcissement pour la précipitation : cas de la phase G .....   | 44 |
| 3. Contribution totale de la cission critique .....   | 48 |
| 4. Liens entre durcissement et la dureté de la ferrite .....  | 49 |
| VI. Principaux points .....   | 51 |
| VII. Bibliographie .....  | 52 |
| Chapitre 2 : Techniques d'analyses .....  | 59 |
| I. Sonde atomique 3D .....  | 61 |
| 1. Principe .....   | 61 |
| 2. Reconstruction .....   | 65 |
| 3. Résolution spatiale et en masse.....   | 69 |
| 4. Mesure de composition : recouvrement isotopique et bruit de fond.....  | 71 |
| 5. Artéfacts .....  | 72 |

---

|  |   |            |
|--|---|------------|
| II.  | Traitement des données .....  | 76         |
| 1.   | Identification des phases par Iso Position .....  | 76         |
| 2.   | Caractérisation de la décomposition spinodale de la ferrite .....   | 78         |
| 3.   | Caractérisation de la phase G.....  | 83         |
| 4.   | Traitement statistique.....   | 88         |
| III.   | Microdureté Vickers .....   | 89         |
| IV.  | Bibliographie .....   | 91         |
| <b>Chapitre 3 : Traitement de restauration de différents aciers inoxydables austéno-ferritiques et étude de la cinétique de revieillissement. ....</b> |   | <b>95</b>  |
| I.   | Traitements de restauration : Etat de l’art .....   | 97         |
| II.  | Effet d’un traitement de recuit pendant 2 h à 550 °C.....   | 101        |
| 1.   | Présentation des matériaux .....  | 101        |
| 2.   | Caractérisation de la ferrite après vieillissement .....  | 102        |
| 3.   | Caractérisation de l’état recuit et comparaison .....   | 106        |
| 4.   | Comparaison avec la littérature et conclusions.....   | 111        |
| III.   | Cinétique de revieillissement.....  | 113        |
| 1.   | Caractérisation des propriétés mécaniques .....   | 113        |
| 2.   | Caractérisation de la décomposition spinodale.....  | 114        |
| 3.   | Caractérisation de la phase G.....  | 115        |
| IV.  | Conclusions et perspectives.....  | 119        |
| V.   | Bibliographie.....  | 121        |
| <b>Chapitre 4 : Durcissement et contribution mécanique des transformations de phases</b>   |   | <b>123</b> |
| I.   | Etat de l’art sur le durcissement des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés et de la contribution de chaque phase ..... | 125        |
| II.  | Présentation des matériaux.....   | 126        |
| III.   | Caractérisation de la ferrite des différents aciers.....  | 127        |
| 1.   | Caractérisation mécanique .....   | 127        |
| 2.   | Caractérisation microstructurale .....  | 128        |
| IV.  | Corrélation entre la microstructure et la dureté .....  | 133        |
| 1.   | Rappels des formules des modèles de durcissement.....   | 133        |

---

|  |   |     |
|--|---|-----|
| 2.   | Détermination des forces d'obstacles – Paramétrage des modèles de durcissement  | 134 |
| 3.   | Rationalisation de la différence d'augmentation de la microdureté entre les aciers avec Mo et sans Mo. Effet de la phase G .....  | 137 |
| 4.   | Rationalisation de la différence d'augmentation de microdureté des aciers G-400, H-400, H-350 et I-400. Effet de la phase G ..... | 141 |
| 5.   | Etude de la contribution de la phase G dans la littérature.....   | 142 |
| V.   | Conclusions et perspectives .....   | 147 |
| VI.  | Bibliographie .....   | 148 |
| <br>   |   |     |
| Chapitre 5 : Influence des éléments d'addition sur la cinétique de vieillissement et les transformations de phase dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques et dans les alliages modèles ..... |   | 151 |
| I.   | Présentation des matériaux.....   | 153 |
| 1.   | Composition et conditions de vieillissement .....   | 153 |
| 2.   | Micrographies optiques.....   | 155 |
| 3.   | Composition de la ferrite .....   | 156 |
| II.  | Effet des éléments d'addition sur la variation de la microdureté de la ferrite.....   | 157 |
| III.   | Effets des éléments d'addition sur les transformations de phases.....   | 161 |
| 1.   | Microstructures obtenues en sonde atomique .....  | 161 |
| 2.   | Décomposition spinodale.....  | 164 |
| 3.   | Caractérisation de la précipitation de la phase G.....  | 174 |
| IV.  | Application du modèle de durcissement aux alliages modèles .....  | 181 |
| V.   | Conclusions et perspectives .....   | 185 |
| VI.  | Bibliographie .....   | 186 |
| Conclusions générales et perspectives .....  |   | 189 |
| Annexe 1 : Préparation des échantillons et des pointes .....   |   | 195 |
| I.   | Préparation pour la mesure de microdureté et pour la microscopie électronique à balayage.....                                     | 195 |
| II.  | Préparation pour la microscopie électronique à transmission.....  | 195 |
| III.   | Préparation des pointes pour analyse en SAT par électro-polissage.....  | 196 |
| IV.  | Préparation des pointes par faisceau d'ions focalisés.....  | 197 |

---

|  |     |
|--|-----|
| Annexe 2 : Compositions nominales des différents aciers inoxydables austéno-ferritiques .....      | 200 |
| Annexe 3 : Caractérisation de la ferrite des aciers austéno-ferritiques A-350, B-350 et C-350..... | 201 |
| Annexe 4 : Corrélation MET/sonde pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques                   | 202 |
| 4. Introduction .....  | 202 |
| 5. Analyses en sonde atomique .....  | 202 |
| 6. Analyse en microscopie électronique à transmission.....   | 204 |
| 7. Conclusions .....   | 208 |

## Introduction générale

La filière de production d'électricité la plus utilisée en France est le nucléaire avec 58 réacteurs à eau pressurisée (REP) de différentes puissances. Elle représente environ 70 % de la production électrique. Ces installations ont une durée de fonctionnement de conception de 40 ans. La prolongation de cette durée pour certaines d'entre elles est en cours d'instruction.

Les centrales nucléaires disposent d'un circuit primaire permettant de transporter l'eau chauffée par réaction nucléaire vers les générateurs à vapeur. La température varie de 285 °C pour les parties froides à 325 °C pour les parties chaudes du circuit, sous une pression de 155 bars. Le matériau constituant certains composants du circuit comme les coudes, les volutes de pompes primaires, certains robinets et piquages, doit donc respecter un cahier des charges précis. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques ont ainsi été choisis car ils permettent, pour un coût de production raisonnable, d'obtenir une résistance à la corrosion importante, et de résister aux contraintes thermomécaniques du circuit primaire. De plus, ces matériaux possèdent d'excellentes caractéristiques de fonderie permettant la fabrication de pièces moulées. Ils permettent ainsi d'élaborer des pièces de formes complexes ou ne pouvant être obtenues par forgeage. Ces aciers sont riches en Cr qui assure le caractère inoxydable. Ils comportent également des éléments d'addition comme le Ni, Si, Mo et Mn. Chacun de ces éléments permet d'améliorer les propriétés mécaniques, de corrosion et de fonderie mais également de fixer la teneur en ferrite, une des phases de ces aciers. La proportion de cette phase par rapport à l'austénite, seconde phase, permet de maîtriser les propriétés mécaniques désirées.

Il existe deux familles d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés : les aciers dit « avec Mo » dont l'appellation montre la présence de Mo comme élément d'addition contrairement aux aciers appelés « sans Mo ». La teneur en Ni est également souvent plus importante dans la première famille d'acier.

Une évolution des propriétés mécaniques (augmentation de la dureté et diminution de la résilience) [1–3] des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés est observée lors de maintiens aux températures de service (285 °C - 325 °C). Ce vieillissement est dû aux transformations de phase qui ont lieu dans la ferrite, l'austénite restant stable au cours du temps. La ferrite se décompose via un mécanisme de décomposition spinodale en deux phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  respectivement riches en Fe et en Cr [1,4], et également en phase G par la formation de particules nanométriques aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  ou le long des dislocations préexistantes. Ces particules sont enrichies en Ni, Si, Mo et en Mn [5,6].

Ces transformations de phases induisant le vieillissement de certains composants, il est nécessaire de les comprendre et de les maîtriser pour anticiper l'évolution des propriétés mécaniques. De nombreux travaux ont eu pour objet l'étude des cinétiques de vieillissement.

Les aciers avec Mo, vieillissent plus rapidement que leurs homologues sans Mo. L'intensité de précipitation de la phase G dépend des teneurs en Ni et Mo de l'acier. S'il a été montré que le vieillissement des aciers est principalement dû à l'évolution de la décomposition spinodale, il a également été observé que le vieillissement est plus rapide dans les aciers qui sont le siège d'une précipitation intense de la phase G, i.e. dans les aciers riches en Mo et en Ni [7–10]. Cependant, jusqu'à ce jour, aucune étude n'a permis de déterminer le rôle exact de cette phase ni de mettre en évidence l'influence du Ni, Mo, Mn et des synergies éventuelles sur l'évolution des propriétés mécaniques. Or la compréhension des mécanismes de vieillissement de ces matériaux structuraux est un point clé qui doit permettre d'améliorer la prévision du comportement à long terme de ces matériaux.

Une alternative au remplacement des composants les plus vieillis, pourrait être un traitement thermique dit de régénération. Ce type de recuit a été étudié dans les années 90 [7,11]. Il a été montré qu'un recuit au-dessus de la lacune de miscibilité de Fe-Cr permet une restauration totale ou partielle des propriétés liées à l'évolution de la microstructure sous recuit. Cependant, la dissolution partielle ou totale des phases fragilisantes, la décomposition spinodale et les particules de phase G, fait débat. Il est donc nécessaire d'une part d'étudier l'évolution microstructurale sous recuit pour comprendre l'évolution des propriétés lors du revieillissement et d'autre part de quantifier les contributions respectives de la décomposition spinodale et de la précipitation de la phase G au durcissement de la ferrite.

Pour répondre à ces problématiques, ce manuscrit s'articulera en 5 chapitres. Le chapitre 1 est consacré aux généralités sur les aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés. Une description des transformations de phase qui ont lieu dans la ferrite lors du vieillissement est détaillée et de l'état de l'art est exposé. La fin du chapitre 1 sera consacrée à la description des mécanismes et des théories de durcissement par décomposition spinodale et par précipitation. Les modèles de durcissement décrits dans ce chapitre seront utilisés dans le chapitre 4 et le chapitre 5.

Les techniques expérimentales et les méthodes d'analyse utilisées lors de ce travail de thèse seront vues dans le chapitre 2.

Dans le chapitre 3, les résultats de caractérisations microstructurales et mécaniques obtenus sur différents aciers avec Mo et sans Mo vieillis dans différentes conditions et recuits seront présentés dans le but de statuer sur l'évolution de la microstructure après recuit et sur le lien microstructure-propriétés mécaniques.

Le chapitre 4 sera consacré à la quantification du durcissement induit par la décomposition spinodale et par la précipitation de particules de phase G. Différents modèles de durcissement par précipitation et décomposition spinodale seront utilisés pour permettre de décrire l'évolution de la microdureté expérimentale par rapport à l'état avant vieillissement. Ces résultats seront comparés aux données de la littérature.

Dans le but de comprendre l'influence des éléments d'addition, il sera étudié dans le chapitre 5 des alliages modèles dont la concentration en Ni, Mn et en Mo varie indépendamment. Ces variations permettront ainsi d'étudier l'influence précise du Ni et du Mo, les synergies éventuelles ainsi que l'effet du Mn sur la cinétique de transformation de phase. Les résultats obtenus sur les alliages modèles seront comparés à ceux des aciers inoxydables austéno-ferritiques. Ces alliages ont été vieillis à 350 °C et à 400 °C. Ces températures, plus élevées que les températures de service, permettent d'étudier des cinétiques de précipitation dans des temps raisonnables et ainsi de prévoir le comportement des pièces vieillis 500 000 h ( $\approx$ 60ans) à 323 °C sur site.

### Bibliographie

- [1] S. Bonnet, J. Bourgoïn, J. Champredonde, D. Guttman, M. Guttman, Relationship between evolution of mechanical properties of various cast duplex stainless steels and metallurgical and aging parameters: outline of current EDF programmes, in: *Materials Science and Technology*, 1990: pp. 221–229.
- [2] H.D. Solomon, L.M. Levinson, Mössbauer effect study of '475°C embrittlement' of duplex and ferritic stainless steels, *Acta Metallurgica*. 26 (1978) 429–442. doi:10.1016/0001-6160(78)90169-4.
- [3] A. Trautwein, Influence of long time aging of CF8 and CF8M cast steel at temperatures between 300 and 500°C on the impact toughness and the structure properties, *AFS International Cast Metals Journal*. 6 (1981) 43-54.
- [4] P. Auger, F. Danoix, A. Menand, S. Bonnet, J. Bourgoïn, M. Guttman, Atom probe and transmission electron microscopy study of aging of cast duplex stainless steels, in: *Materials Science and Technology*, 6 (1990): pp. 301–313.
- [5] F. Danoix, B. Deconihout, A. Bostel, P. Auger, Some new aspects on microstructural and morphological evolution of thermally aged duplex stainless steels, *Surface Science*. 266 (1992) 409–415. doi:10.1016/0039-6028(92)91054-F.
- [6] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *Journal of Materials Science*. 32 (1997) 4533–4540. doi:10.1023/A:1018669217124.
- [7] H. M. Chung, T. r. Leax, Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8, and CF8M duplex stainless steels, in: *Materials Science and Technology*, 1990: pp. 249–262.
- [8] F. Danoix, P. Auger, Atom Probe Studies of the Fe–Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review, *Materials Characterization*. 44 (2000) 177–201. doi:10.1016/S1044-5803(99)00048-0.
- [9] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, PhD, Rouen, 2014.
- [10] C. Pareige, S. Novy, S. SAILLET, P. Pareige, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years), *Journal of Nuclear Materials*. 411 (2011) 90–96. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.01.036.

- [11] F. Danoix, P. Bas, J.P. Massoud, M. Guttman, P. Auger, Atom probe and transmission electron microscopy study of reverted duplex stainless steels, *Applied Surface Science*. 67 (1993) 348–355. doi:10.1016/0169-4332(93)90337-B.

# **Chapitre I. Généralités et transformations de phases des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés durant le vieillissement thermique.**

|      |  |    |
|------|--|----|
| I.   | Introduction .....   | 14 |
| 1.   | Contexte .....   | 14 |
| 2.   | Fabrication des pièces en aciers inoxydables austéno-ferritiques.....            | 15 |
| 3.   | Microstructure et différents éléments des aciers inoxydables austéno-ferritiques | 16 |
| II.  | Vieillessement et évolution des propriétés macroscopiques.....                   | 18 |
| III. | Transformations de phase dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques .....   | 20 |
| 1.   | Théorie thermodynamique de démixtion .....                                       | 20 |
| 2.   | Décomposition spinodale.....   | 24 |
| 3.   | Précipitation de la phase G.....   | 31 |
| IV.  | Equivalence temps-température .....  | 39 |
| V.   | Effets des transformations de phase sur le durcissement .....                    | 42 |
| 1.   | Modèle de durcissement dans le cas de la décomposition spinodale.....            | 43 |
| 2.   | Modèle de durcissement pour la précipitation : cas de la phase G .....           | 44 |
| 3.   | Contribution totale de la cission critique .....                                 | 48 |
| 4.   | Liens entre durcissement et la dureté de la ferrite .....                        | 49 |
| VI.  | Principaux points .....  | 51 |
| VII. | Bibliographie .....  | 52 |

## I. Introduction

### 1. Contexte

L'électricité en France est principalement d'origine nucléaire. Elle est produite par des réacteurs à eau pressurisée (REP). Le circuit primaire sert au transport de fluide caloporteur, l'eau, du réacteur à l'échangeur de chaleur. Cet échangeur transmet les calories dans le circuit secondaire qui entraîne l'évaporation de l'eau permettant de faire tourner la turbine et donc l'alternateur produisant l'énergie électrique. En fonctionnement, les différents constituants du circuit primaire subissent des contraintes et un environnement liés au fonctionnement de la centrale. L'eau est sous pression (155 bars) et chauffée à des températures comprises entre 285 °C et 325 °C (Figure 1). Il est important de préciser que seule la cuve du réacteur et les composants à l'intérieur sont soumis à l'irradiation du flux de neutrons.

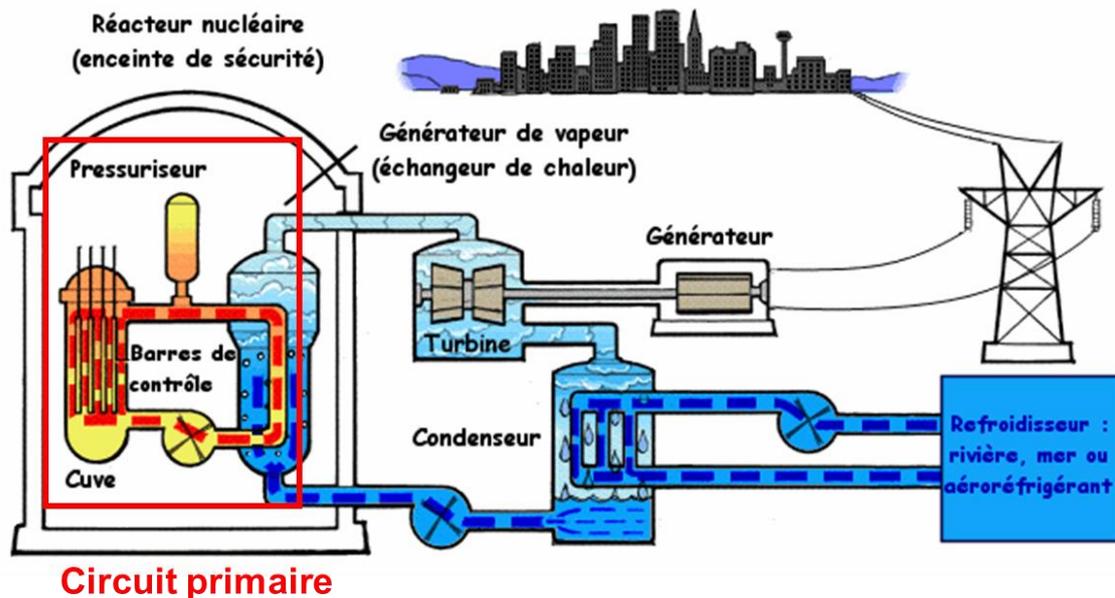


Figure 1 : Schéma de principe d'une centrale nucléaire de type REP avec en rouge le circuit primaire principal [1].

Pour répondre au cahier des charges du circuit primaire, le matériau doit pouvoir d'une part résister aux contraintes thermomécaniques énoncées, d'autre part, le matériau doit avoir une résistance à la corrosion élevée pour résister à l'environnement chimique. De plus, l'alliage doit alors avoir de bonnes propriétés de fonderie pour éviter tout défaut impactant la fiabilité de la pièce lors de la solidification comme les retassures. Enfin le matériau doit être fiable pendant toute sa durée de vie, c'est-à-dire plusieurs dizaines d'années ( $\approx 60$  ans). Les aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés ont été choisis car ils répondent aux différentes exigences grâce à leur microstructure biphasée. Ces aciers sont constitués de deux phases, l'austénite et la ferrite. La proportion de chaque phase permet de contrôler les propriétés globales des matériaux avec un coût de production raisonnable.

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, qui sont l'objet de cette étude constituent plusieurs pièces des centrales comme les volutes de pompes primaires, les robinets, les piquages et les coudes moulés.

## **2. Fabrication des pièces en aciers inoxydables austéno-ferritiques**

La fabrication des composants en acier austéno-ferritique, par exemple d'un coude moulé (Figure 2), est constituée de deux étapes : la première étape consiste à fabriquer la pièce par moulage, cas des coudes, ou par centrifugation, cas des tubes. La deuxième étape consiste en un traitement thermique de la pièce [2]. Pour les pièces moulées, l'alliage est porté à l'état liquide aux alentours de 1500 °C, puis introduit dans un moule en sable ou métallique dans lequel il est refroidi pendant plusieurs jours. Pendant la solidification du métal, l'alliage se solidifie en ferrite  $\delta$  avec des grains de l'ordre de quelques millimètres. Puis aux alentours de 1200 °C, aux joints de grains, une partie de la ferrite se transforme en austénite formant ainsi la structure biphasée. Durant le refroidissement lent d'autres phases intermétalliques comme les phases  $\sigma$ ,  $\chi$  et les phases de Laves peuvent précipiter. Les phases  $\sigma$  et  $\chi$  sont riches en chrome et en Mo alors que les phases de Laves sont métastables et sont plus riches en Mo que la phase  $\sigma$ . Ces phases sont néfastes pour les propriétés mécaniques. Il est donc nécessaire de réaliser un traitement thermique pour les éliminer. De plus, il est nécessaire d'obtenir un taux de ferrite adapté au cahier des charges. Pour ces deux raisons, un traitement thermique de qualité est réalisé.



**Figure 2 : Exemple d'un coude moulé (7 tonnes) [3]**

Ce traitement consiste en un maintien de la pièce pendant plusieurs heures à une température comprise entre 1050 °C et 1150 °C (domaine biphasé ferrite + austénite du diagramme de phase). Le temps de maintien et la température choisie permettent de fixer la teneur en ferrite entre 5 et 30 % et d'éliminer les phases fragilisantes apparues lors de la solidification. Suite à ce maintien, la pièce est trempée à l'eau pour figer la microstructure biphasée.

L'ensemble du cycle thermique, solidification et hypertrempe est décrit sur la Figure 3. Bien sûr les domaines de température sont indicatifs et sont dépendants de la composition.

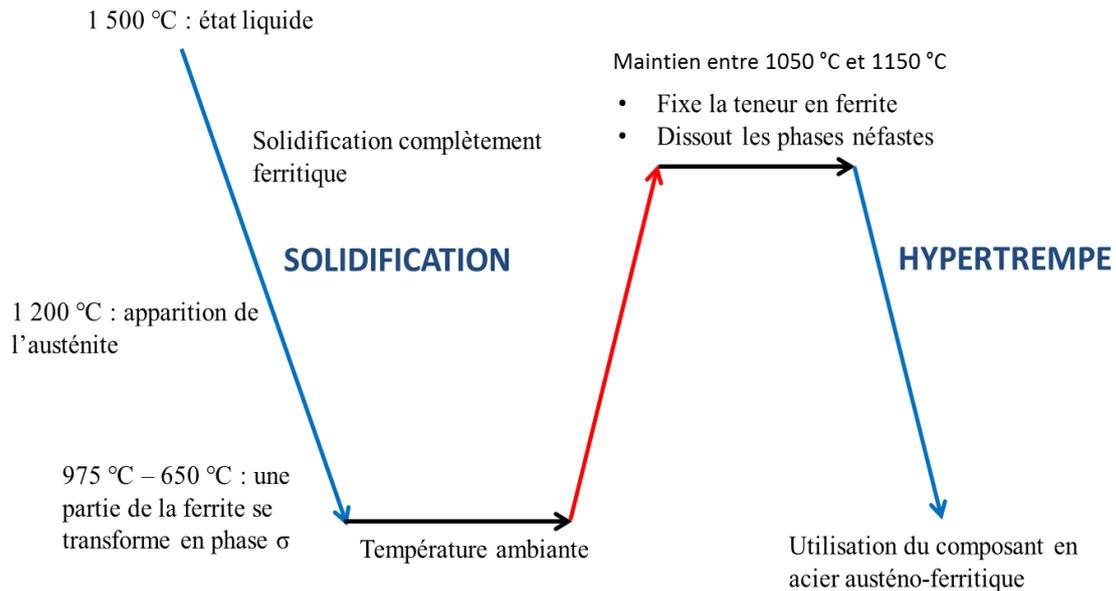


Figure 3 : Cycle thermique appliqué aux pièces en acier austéno-ferritique.

### 3. Microstructure et différents éléments des aciers inoxydables austéno-ferritiques

Une micrographie d'un acier austéno-ferritique avec Mo est donnée en Figure 4.

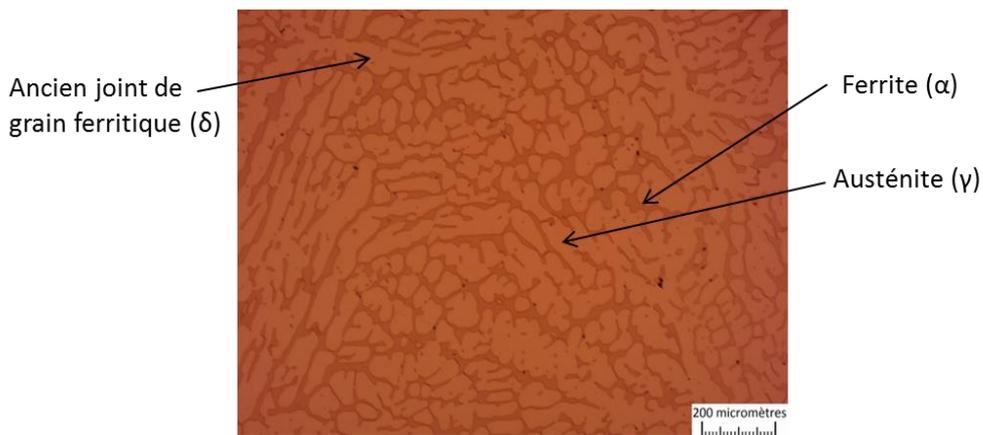


Figure 4 : Exemple de microstructure d'un acier inoxydable austéno-ferritique avec en sombre la phase ferritique et en clair la phase austénitique. La microstructure contient 29,5% de ferrite

Sur celle-ci on voit que la ferrite est sous forme d'îlots allongés, en sombre, entourés d'austénite. Les anciens joints de grain primaire de la ferrite présents avant le traitement thermique sont aussi visibles. Le taux de ferrite dans la structure duplex austénite/ferrite

permet d'optimiser les propriétés mécaniques. L'austénite permet d'avoir une ductilité importante, une bonne résilience et une bonne ténacité grâce à la structure cubique à faces centrées alors que la ferrite, structure cubique centrée, permet aux aciers inoxydables austéno-ferritiques d'être moulés avec un minimum de défauts de fonderie. La ferrite augmente également la limite d'élasticité et la résistance à la corrosion intergranulaire.

Il est donc important de maîtriser la teneur en ferrite lors du traitement d'hypertrempe. S.Bonnet et al. [4], ont proposé une formule empirique (Formule EMA) permettant d'estimer la teneur en ferrite en fonction de la composition chimique de l'acier et de la température de maintien :

$$\delta(\%) = (21.8R^2 - 5.96R + 3.39) \frac{400}{1500 - T} \quad (1)$$

avec R définie par :

$$R = \frac{\%Cr + \%Mo + 0.65\%Si - 17.6}{\%Ni + 20\%C + 8.3\%N + 0.08\%Mn - 5.18} \quad (2)$$

où les concentrations sont données en pourcentage massique.

La teneur en éléments présents dans l'alliage influence fortement la teneur en ferrite et donc les propriétés. Outre les éléments majoritaires le fer et le chrome, les aciers inoxydables austéno-ferritiques ont de nombreux éléments d'additions. Les éléments au numérateur dans l'équation (2) sont dits éléments alphagènes, éléments favorisant la formation de la ferrite. Les éléments au dénominateur sont des éléments gammagènes car ils favorisent la formation de l'austénite. Ces éléments, en plus d'influencer la teneur en ferrite modifient les propriétés du matériau. Une concentration en chrome supérieure à 12 %at. dans l'acier permet d'améliorer de façon significative la résistance à la corrosion. L'acier devient inoxydable. Le chrome en présence d'oxygène permet la formation d'une couche d'oxyde de chrome passive ( $Cr_2O_3$ ) en surface qui va protéger l'acier du milieu environnant. L'ajout de Mo permet d'augmenter l'efficacité de la couche d'oxyde. L'ajout de carbone est un moyen d'augmenter le domaine de stabilité de l'austénite mais pour éviter la formation de carbures de type  $M_{23}C_6$  aux joints de phase, néfastes à la résilience, le taux de carbone doit être assez bas, inférieur à 0.05 %pds.

Le Ni, élément gammagène, stabilise l'austénite et est également ajouté dans l'alliage pour diminuer la température de formation de la martensite. Sans cet ajout, l'austénite pourrait se transformer en martensite lors de la trempe. Cette phase ayant une limite d'élasticité et une dureté élevées est très fragilisante et est donc à proscrire. D'autres éléments tels que le silicium ou le manganèse ont été ajoutés pour améliorer certaines propriétés de l'acier (e.g. la coulabilité, la température de transition ductile-fragile).

Deux types de nuances sont utilisés pour la fabrication. Des nuances avec Mo (CF3M et CF8M) et des nuances dites sans Mo (CF3 et CF8). Leurs gammes de composition sont données dans le Tableau 1 [5,6].

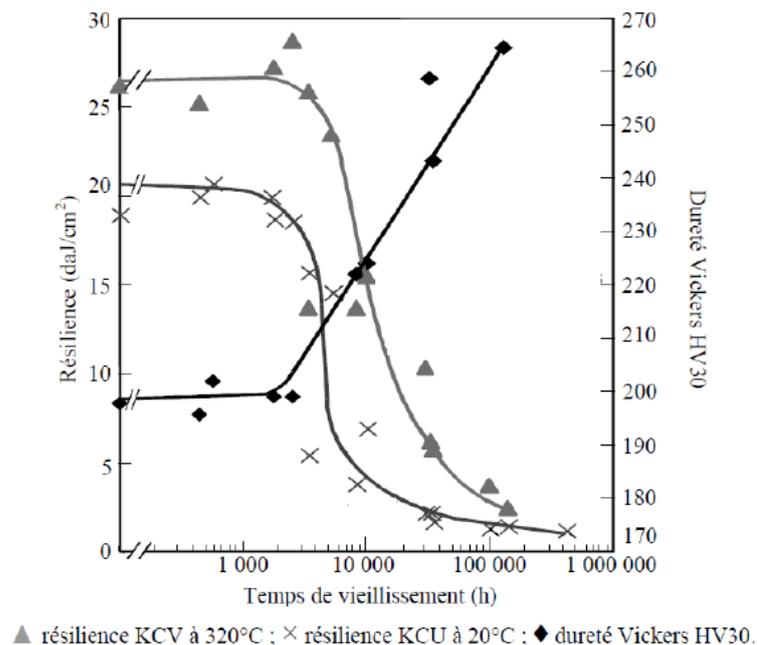
**Tableau 1 : Composition typique (%pds) des aciers inoxydables austéno-ferritiques.**

| Famille       | Fe   | Cr      | Ni         | Si        | Mn        | Mo        | C           |
|---------------|------|---------|------------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| Acier avec Mo | Bal. | 20 - 21 | 9.8 - 12.0 | 0.9 - 1.2 | 0.5 - 0.8 | 2.5 - 2.6 | 0.03 - 0.04 |
| Acier sans Mo | Bal. | 19 - 20 | 8.0 - 9.0  | 0.5 - 1.0 | 0.2 - 1.0 | 0 - 0.3   | 0.03        |
| CF3           | Bal. | 17 - 21 | 8.0 - 12.0 | < 1.5     | < 1.5     | /         | < 0.03      |
| CF3M          | Bal. | 17 - 21 | 9.0 - 13.0 | < 1.5     | < 1.5     | 2.0 - 3.0 | < 0.03      |
| CF8           | Bal. | 18 - 21 | 8.0 - 11.0 | < 2.0     | < 1.5     | /         | < 0.08      |
| CF8M          | Bal. | 18 - 21 | 9.0 - 12.0 | < 2.0     | < 1.5     | 2.0 - 3.0 | < 0.08      |

Seule les teneurs en Ni et Mo varient entre les deux premières familles. Ce point important sera abordé dans la suite de ce chapitre.

## II. Vieillessement et évolution des propriétés macroscopiques

A la température de service, entre 285 °C et 323 °C, les propriétés mécaniques des aciers inoxydables austéno-ferritiques évoluent au cours du temps. La résilience décroît et la dureté croît en fonction du temps de vieillissement [4,7,8], comme illustré par la Figure 5.



**Figure 5 : Evolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement pour un acier austéno-ferritique vieilli à 325°C [7].**

Cette évolution des propriétés mécaniques de l'acier est due à des transformations de phase au sein de la ferrite [4,9–12]. La ferrite se démixe en phases  $\alpha$  (riche en fer) et en  $\alpha'$  (riche en chrome) par décomposition spinodale et des particules de phase G précipitent par germination hétérogène soit sur les interfaces  $\alpha/\alpha'$  soit sur les dislocations. L'ensemble de ces transformations sera détaillé par la suite. La phase austénitique reste stable au cours du vieillissement [13,14].

Pour suivre l'évolution de la microstructure de la ferrite, différentes techniques comme la spectroscopie Mössbauer, la sonde atomique, la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA), la microscopie électronique à transmission (MET), le pouvoir thermoélectrique différence de microdureté ou encore sont utilisées. Certaines de ces techniques seront détaillées au chapitre 2.

L'écart de microdureté,  $\Delta HV_{0.05}$ , est défini comme étant la différence entre la dureté de l'état vieilli  $HV_{0.05}(t)$  et la dureté à l'état de réception  $HV_{0.05}(t=0)$ . En étudiant l'évolution de la microdureté de la ferrite sous un chargement de 50 g, (Figure 6) on constate que la cinétique de vieillissement est impactée par la composition.

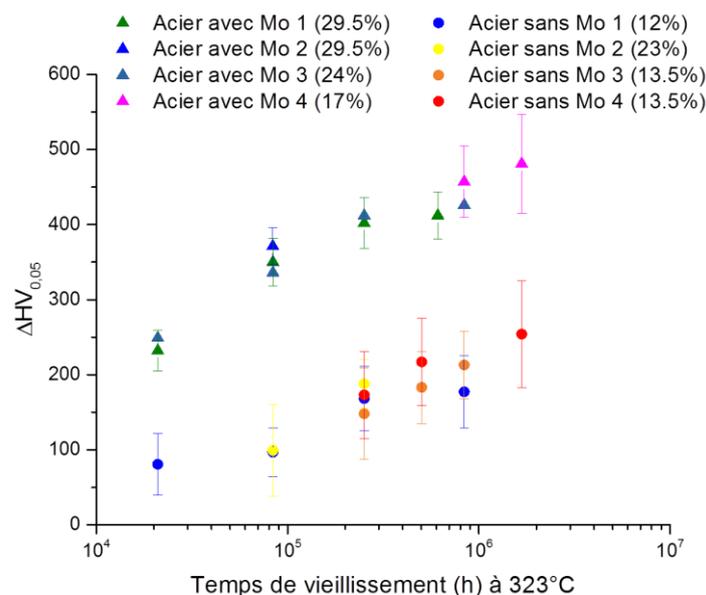


Figure 6 : Evolution de l'écart de microdureté de la ferrite,  $\Delta HV_{0.05}$ , pour différents aciers en fonction du temps de vieillissement. Leur teneur en ferrite est précisée entre parenthèses.  $\Delta HV_{0.05} = HV_{0.05}(t) - HV_{0.05}(t=0)$

Les aciers avec Mo durcissent plus rapidement que les aciers sans Mo. Ce comportement est lié à la différence de cinétique des transformations de phase qui s'opèrent dans la ferrite. Ce point sera détaillé par la suite. La teneur de ferrite qui varie avec la composition au sein d'une même famille, n'impacte pas la cinétique. Les aciers avec Mo, par exemple, ont une teneur en ferrite qui varie de 17 à 31.5 %, (Figure 6) et ils ont la même évolution d'écart de dureté. Une teneur en ferrite différente entraîne néanmoins à l'état initial des propriétés mécaniques différentes.

### III. Transformations de phase dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques

La connaissance des transformations de phase dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques apparaît nécessaire pour comprendre et interpréter l'évolution des propriétés mécaniques. Dans cette partie, la décomposition spinodale et la précipitation de la phase G sont détaillées. Les théories de décomposition spinodale et de germination/croissance seront décrites. Pour chacune des transformations de phase, la cinétique dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques sera exposée.

#### 1. Théorie thermodynamique de démixtion

##### *a) Concept général*

Considérons un alliage AB assimilable à une solution régulière avec A et B parfaitement solubles à l'état liquide et avec la même structure cristallographique. A une température donnée, de part et d'autre de la lacune de miscibilité il y a donc le domaine monophasé riche en A et à l'opposé le domaine monophasé riche en B. Ces trois domaines sont la traduction de la variation de l'enthalpie libre,  $\Delta G$ , en fonction de la concentration en atomes B.

L'enthalpie de mélange s'exprime :

$$\Delta G_{mél} = \Delta H_{mél} - T\Delta S_{mél} \quad (3)$$

avec  $\Delta H_{mél}$ , l'enthalpie qu'on considère, dans le cas d'une solution régulière seulement dépendante des interactions de paires, T, la température et  $S_{mél}$ , l'entropie de configuration.

La Figure 7a présente la variation de l'enthalpie libre en fonction de la concentration en B.

A une température, T, lorsque la concentration en B dans un système AB homogène est entre les concentrations  $C_B^\alpha$  et  $C_B^\beta$ , le système est hors équilibre. Le système va alors se décomposer en deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  dont la concentration d'équilibre en B dans chaque phase est donnée par les limites de solubilité  $C_B^\alpha$  et  $C_B^\beta$ .

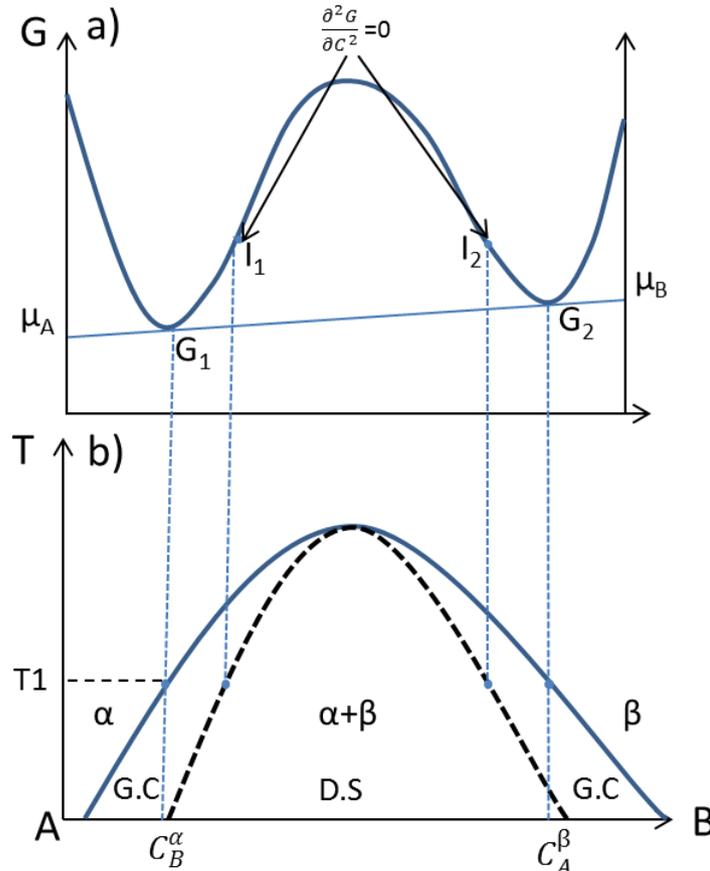


Figure 7 : (a) Courbe d'enthalpie libre et, (b) diagramme de phase associé pour un système AB présentant une lacune de miscibilité. (Décomposition spinodale (D.S.) et germination-croissance (G.C.) et  $\mu$  est le potentiel chimique.

- Si la concentration initiale en B est située dans la zone concave de la courbe d'énergie libre ( $\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} > 0$ ), entre  $G_1$  et  $I_1$  et  $I_2$  et  $G_2$ , le système est métastable vis-à-vis des fluctuations de concentration de petite amplitude. Il sera donc nécessaire d'avoir l'apparition de fortes fluctuations de concentration pour que des particules de phase  $\beta$  se forment. Ce mode de démixtion est la germination croissance dont les germes auront une concentration proche de la concentration d'équilibre de la phase qui précipite.
- Si la concentration initiale en B est située dans la zone convexe ( $\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} < 0$ ), entre  $I_1$  et  $I_2$ , le système est instable. Le développement des fluctuations de faible amplitude est favorable. Ce mode de démixtion ne demande pas d'énergie supplémentaire pour la création d'un germe et se produit instantanément et continûment jusqu'à atteindre l'équilibre. Cette zone est la zone de décomposition spinodale.

$\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} = 0$  représente la limite entre les deux domaines d'instabilité. La limite de la décomposition spinodale chimique est définie par ce point. Entre le régime de décomposition spinodale et le régime de germination-croissance, il n'y a pas de transition physique abrupte.

La Figure 8 illustre schématiquement l'évolution des profils de concentration (a) à travers une particule durant la germination-croissance et (b) durant la décomposition spinodale.

La décomposition spinodale entraîne une évolution de la composition progressive et continue (Figure 8b) vers la composition d'équilibre des phases. Une fois la composition d'équilibre des phases atteinte, un régime de coalescence est observé dont la force motrice est la diminution de l'énergie interfaciale. C'est ainsi que l'alliage atteindra son état d'équilibre thermodynamique par séparation en deux phases distinctes.

Pour une démixtion par germination croissance (Figure 8.a), la concentration d'équilibre de la phase,  $\beta$ , est atteinte dès la germination de la particule, seule la modification du rayon de la particule évolue (croissance). Puis la germination-croissance se poursuit sur un régime de coalescence dont le moteur, comme pour la décomposition spinodale, est la réduction de l'énergie interfaciale. La théorie de la coalescence a été énoncée par Lifshitz, Slyozov et Wagner (LSW) [15,16] et montre que les domaines grossissent selon une loi puissance  $R(t) \approx t^n$  avec  $n = \frac{1}{3}$ .

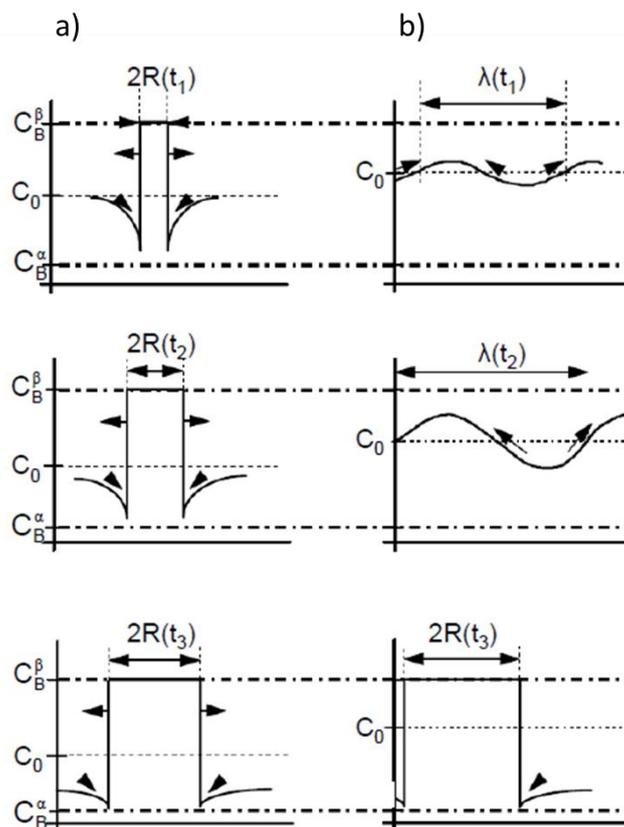


Figure 8 : Evolution des profils de concentration en B des particules durant (a) la germination-croissance et (b) pendant le mode de décomposition spinodale.  $C_0$ ,  $C_B^\alpha$  et  $C_B^\beta$  sont respectivement la composition nominale de l'alliage, la composition d'équilibre en B de la phase  $\alpha$  et celle de la phase  $\beta$ .  $\lambda$  est la longueur d'onde de décomposition, et  $R$  le rayon du précipité. [17]

**b) Germination-croissance**

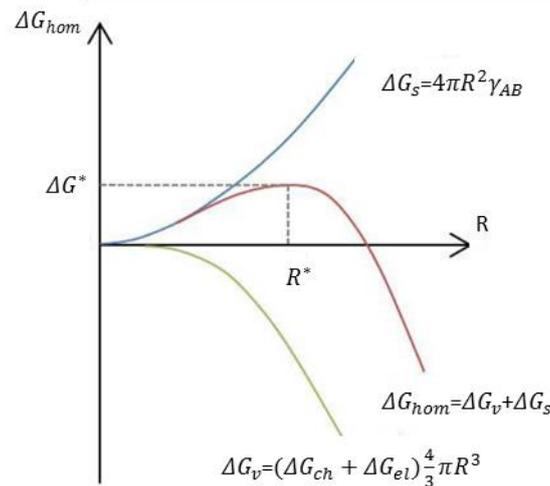
Dans le cas de précipités sphériques avec des interfaces précipité/matrice abruptes, la théorie classique peut être appliquée. La création d'un germe inférieur à une taille critique, définie par la suite, est non favorable énergiquement pour le système. La variation d'enthalpie associée à la création d'un germe sphérique de solide de concentration d'équilibre est donnée par :

$$\Delta G_{hom} = \frac{4}{3}\pi R^3(\Delta G_{ch} + \Delta G_{el}) + 4\pi R^2\gamma_{AB} \quad (4)$$

avec  $\Delta G_{ch}$  l'énergie libre chimique négative et  $\Delta G_{el}$  l'énergie élastique associée à la déformation liée à la différence de paramètre de maille entre la matrice et le précipité.

Le terme volumique,  $\Delta G_v$ , égal à  $\frac{4}{3}\pi R^3(\Delta G_{ch} + \Delta G_{el})$  est la force motrice de la germination car négatif et favorise la formation du germe. Le second terme de droite est l'énergie liée à la formation de l'interface,  $\Delta G_s$ , avec  $\gamma_{AB}$  l'énergie d'interface matrice/précipité, c'est donc un terme positif qui s'oppose à la formation du germe. Pour que le germe se développe il doit atteindre une taille critique,  $R_{critique}$ , qui correspond au maximum de  $\Delta G_{hom}$  (Figure 9) :

$$R_{critique} = \frac{-2\gamma_{AB}}{(\Delta G_{ch} + \Delta G_{el})} \quad (5)$$



**Figure 9 : Représentation schématique de la variation de l'énergie libre,  $\Delta G$ , en fonction du rayon  $R$ , lors de la germination classique.**

La variation d'énergie associée au germe de taille critique  $R_{critique}^*$ ,  $\Delta G_{hom}^*$ , vaut alors :

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\gamma_{AB}^3}{3(\Delta G_{ch} + \Delta G_{el})^2} \quad (6)$$

En cas de présence de défauts, l'énergie nécessaire pour la germination peut diminuer si elle a lieu sur les défauts : c'est la germination hétérogène. Sur des défauts comme les joints de grains ou les dislocations la germination sur le défaut va réduire le coût en énergie du défaut de  $\Delta G_d$  et réduira d'autant la barrière de germination. Dans le cas d'une germination hétérogène, la variation d'enthalpie libre,  $\Delta G_{hété}$ , sera :

$$\Delta G_{hété} = \frac{4}{3}\pi R^3(\Delta G_{ch} + \Delta G_{el}) + 4\pi R^2\gamma_{AB} - \Delta G_d \quad (7)$$

Dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques, la phase G précipite de manière hétérogène sur les interfaces  $\alpha/\alpha'$  et sur les dislocations, ceci sera décrit par la suite. Dans les deux cas, hétérogène et homogène, la germination se poursuivra sur une croissance et puis une coalescence dont le moteur sera la réduction de l'énergie interfaciale.

## 2. Décomposition spinodale

Dans la suite nous allons décrire plus précisément les théories thermodynamiques associées à la décomposition spinodale puisque c'est l'un des modes de décomposition que l'on retrouve lors du vieillissement des aciers inoxydables austéno-ferritiques. La phase  $\alpha'$ , phase riche en chrome a été pour la première fois observée par Fischer et al. [18] en 1953. Cette phase apparaît par décomposition spinodale de la ferrite. Elle possède une structure cubique centrée et a un paramètre de maille égal à  $a_{\alpha'}=0.2882$  nm [19]. Le diagramme de phase du Fe-Cr obtenu par la méthode CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry) est donné Figure 10.

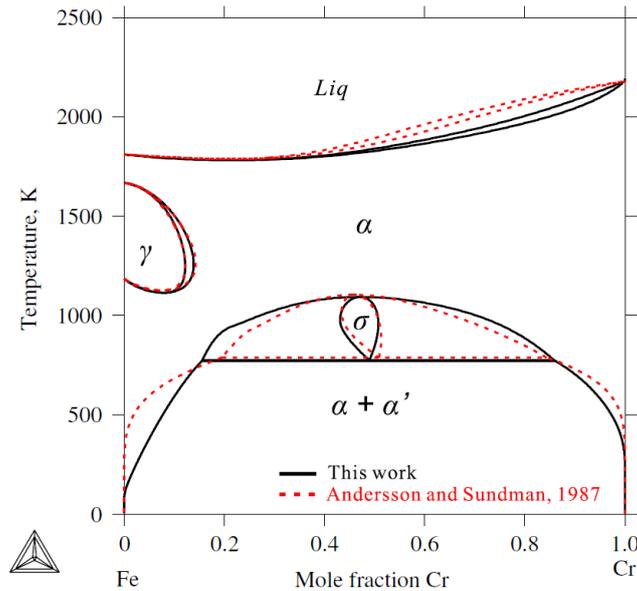


Figure 10 : Diagramme de phase Fe-Cr calculé par la méthode CALPHAD par Xiong et comparé au digramme d'Andersson et Sundmann. [20]

La partie haute température ( $T > 500^{\circ}\text{C}$ ) est connue mais les domaines à basse température sont toujours en débat [20–23]. La prise en compte de l'effet du magnétisme sur la lacune de miscibilité a augmenté le domaine de la lacune de miscibilité pour les faibles concentrations en chrome (ligne en pointillé de la Figure 10) [21]. La Figure 11 montre un agrandissement du diagramme Fe-Cr au niveau de la lacune de miscibilité.

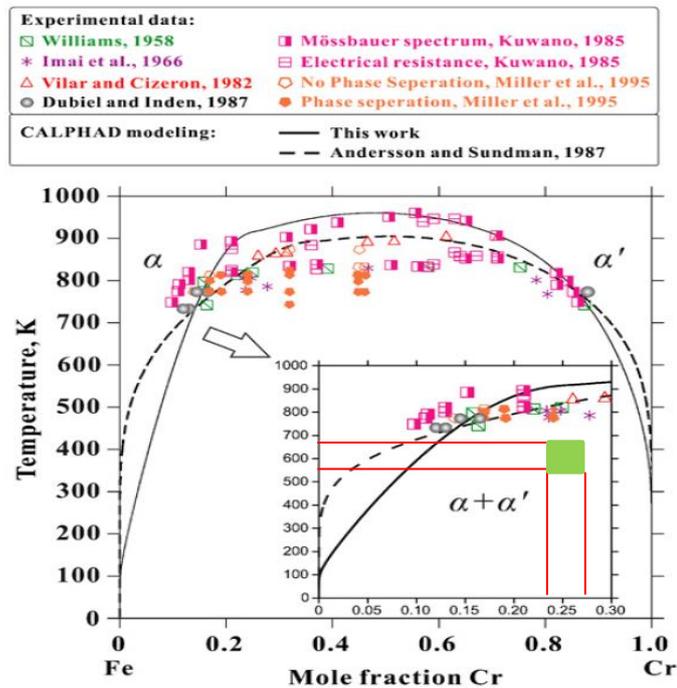


Figure 11 : Diagramme de phase Fe-Cr proposé par Xiong et al.[20]. Le rectangle vert représente le domaine d'étude en considérant une composition d'environ 23 à 26%at de chrome dans la ferrite.

Si on se réfère au diagramme de phase binaire Fe-Cr, système modèle de la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques, à des températures comprises entre 300 et 400°C, une ferrite contenant environ 23 à 26%at. de Cr (ce qui est le cas de la ferrite des aciers étudiés) se situe dans le domaine biphasé,  $\alpha'$ - $\alpha$ . Dans le cas des composants du circuit primaire, le mécanisme de démixtion est la décomposition spinodale [10,11,24–27].

### a) Théories cinétiques de la décomposition spinodale

Il existe différents modèles cinétiques comme la théorie linéaire de Cahn-Hilliard-Cook (CHC) [28–31], la théorie Langer, Baron, et Miller [32] (LBM) et la théorie de Huse [33] permettant de suivre l'évolution de la décomposition spinodale.

La première théorie sur la décomposition spinodale, développée par Cahn et al. [29–31], est basée sur l'équation de continuité ou 2<sup>ème</sup> loi de Fick. L'expression, propre à la spinodale, est l'équation non linéaire de Cahn-Hilliard :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -\text{div} J = M \nabla^2 \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} C - 2K \nabla^2 C \right] \quad (8)$$

avec  $K = k_b T_c r^2$ , où  $k_b$  est la constante de Boltzmann,  $T_c$ , la température de démixtion et  $r^2$  la distance d'interaction au carré entre les atomes.

Ainsi  $D$ , le coefficient de diffusion, est exprimé comme étant égal à  $M \frac{\partial^2 G}{\partial C^2}$ .  $M$ , la mobilité n'étant jamais négative,  $D$  prend le signe de  $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}$  qui est négatif dans le cas de la décomposition spinodale. Ceci exprime la tendance des atomes de même nature à remonter le gradient de concentration.

La relation (8) ne prend pas en compte les possibles contraintes élastiques entre les deux phases. Lors de la décomposition spinodale, les variations de concentration peuvent entraîner une variation de paramètre de maille entre les deux phases cohérentes et ainsi induire des contraintes élastiques s'opposant à la démixtion. En les prenant en compte et en linéarisant, la relation devient :

$$\frac{\partial \delta C(x, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} \delta C(x, t) - 2K \nabla^2 \delta C(x, t) + 2\eta^2 Y \delta C(x, t) \right] \quad (9)$$

où  $\eta = \frac{1}{a} \frac{da}{dC}$  est la variation du paramètre de maille avec la concentration et  $Y$  est le module de Young,  $E$ , réduit par le coefficient de Poisson,  $\nu$  selon la formule  $Y = \frac{E}{1-\nu}$ .

La prise en compte des contraintes élastiques induit une réduction du domaine de transformation par décomposition spinodale. La nouvelle limite spinodale est appelée

spinodale cohérente. La ligne spinodale sans effets élastiques s'appelle spinodale chimique. La Figure 12 illustre la lacune de miscibilité du Fe-Cr avec la prise en compte des contraintes élastiques.

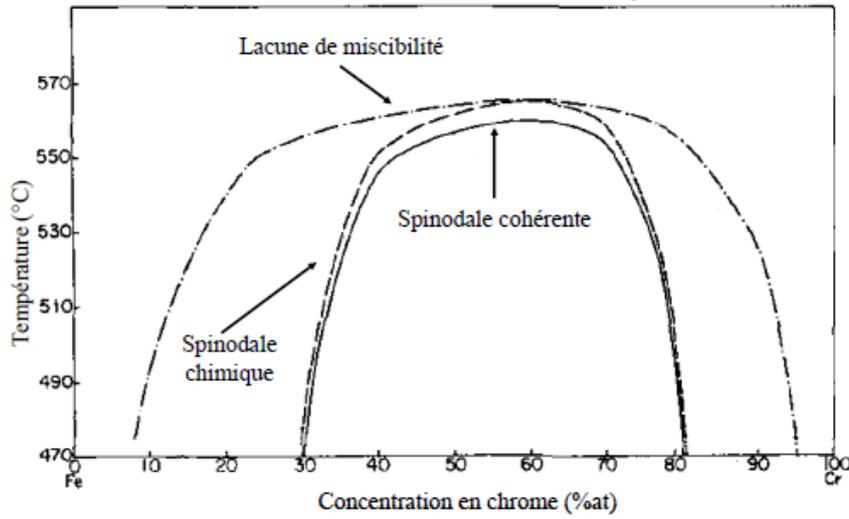


Figure 12 : Lacune de miscibilité du système Fe-Cr [34]

Dans les premiers stades de la décomposition spinodale, il est considéré que les fluctuations de concentration sont symétriques autour de la concentration moyenne  $C_0$ . L'équation (9) admet ainsi comme solution la famille de fonctions suivante :

$$\delta C(x, t) = C(x, t) - C_0 = e^{R(\beta).t} \cos(\beta.r) \quad (10)$$

avec  $\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$

La fonction  $R(\beta)$ , inverse du temps de relaxation ( $\tau_\beta$ ), s'exprime de la façon suivante :

$$R(\beta) = -M\beta^2 \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} + 2K\beta^2 + 2\eta^2\gamma \right] \quad (11)$$

Cette équation implique que la décomposition spinodale ne se développe que lorsque  $R(\beta) > 0$  c'est-à-dire quand  $\left[ \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} + 2K\beta^2 + 2\eta^2\gamma \right] < 0$  à l'intérieur du domaine de la spinodale cohérente. Le terme  $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}$  étant toujours négatif, les fluctuations de concentration ne peuvent se développer que lorsque les termes de l'énergie d'interface,  $2K\beta^2$ , et de l'énergie de déformation,  $2\eta^2\gamma$ , sont inférieurs à la variation de l'énergie libre chimique du système. Il est ainsi possible de définir une longueur d'onde critique à partir de laquelle la décomposition spinodale peut se développer. Cette longueur d'onde critique est donnée par :

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{8\pi^2 K}{-\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} - 2\eta^2 \Upsilon}} \quad (12)$$

Les fluctuations de concentration de longueur d'onde inférieure à  $\lambda_c$  ne vont pas se développer. Inversement les fluctuations de longueur d'onde supérieure à  $\lambda_c$ , énergiquement favorables, vont se développer. Pour une longueur d'onde très grande ( $\beta \rightarrow 0$ ), les fluctuations vont mettre un temps infini à se développer car la constante de temps,  $\tau_\beta$ , tends vers l'infini. Il apparaît donc un domaine de longueurs d'ondes, centré sur,  $\lambda_m = \sqrt{2}\lambda_c$ , pour lequel les fluctuations de concentration vont croître préférentiellement.

La relation (9) ne prend pas en compte les fluctuations de concentration thermiques. Cook [28] propose de prendre en compte ces fluctuations, c'est-à-dire le mouvement brownien des atomes :  $\eta_T$ . L'équation (9) devient ainsi :

$$\frac{\partial \delta C(x, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} \delta C(x, t) - 2K \nabla^2 \delta C(x, t) + 2\eta^2 \Upsilon \delta C(x, t) \right] + \eta_T \quad (13)$$

Cette théorie (CHC) ne prend pas en compte les termes non linéaires et n'est pas adaptée pour des stades avancés de décomposition spinodale.

Dans le but d'améliorer les modèles pour prendre en compte les termes non linéaires ainsi que les fluctuations thermiques afin de décrire des stades plus avancés, Langer, Baron et Miller (LBM) [32] ont développé un modèle qui décrit la concentration comme une distribution de fréquence de concentration. Le point de départ de cette théorie est identique à celle de Cahn et Hilliard. Cette théorie décrit des stades plus avancés mais pas jusqu'à la coalescence et permet d'interpréter les spectres obtenus en diffusion aux petits angles.

Il est possible de suivre l'évolution de la décomposition spinodale par l'étude de l'exposant effectif. Lorsque les fractions volumiques des phases atteignent leur valeur d'équilibre, le système entre en régime de coalescence et l'exposant devient égal à  $\frac{1}{3}$  comme prédit par la théorie de LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) [15,16]. Le modèle de Huse [33] permet de suivre l'évolution de la décomposition spinodale du début jusqu'à la coalescence. Huse [33] a montré que l'exposant effectif,  $n_{eff}^H(t)$  évolue au cours du temps selon l'expression :

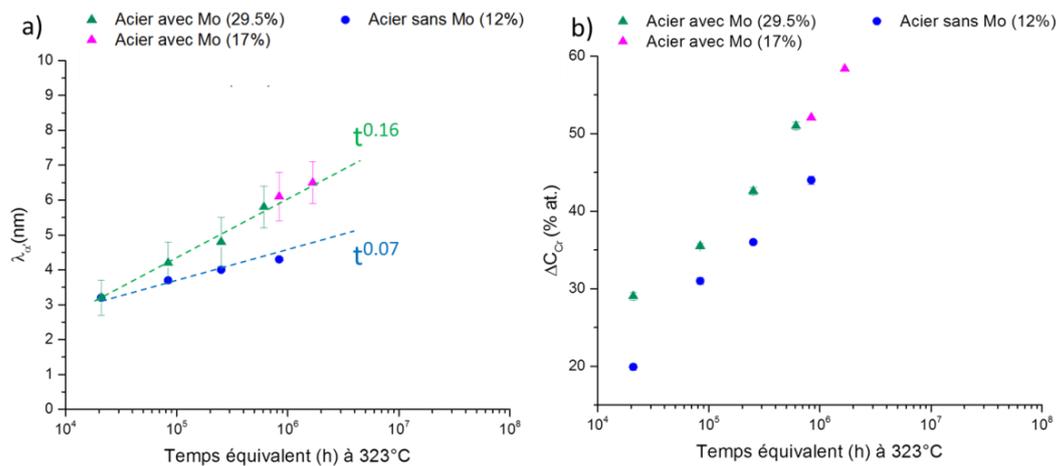
$$n_{eff}^H(t) = \frac{d \ln L}{d \ln t} = \frac{1}{3} \left( 1 - \frac{A}{L(t)} \right) \quad (14)$$

avec  $L(t) = A + Bt^{1/3}$ , où B représente la contribution de la diffusion au travers du volume et A est une constante qui inclut une contribution de diffusion aux interfaces et dans le volume.

Aux temps longs, A devient négligeable par rapport à  $Bt^{1/3}$ , le terme de diffusion en volume devient prédominant. Ceci a comme conséquence une évolution graduelle de l'exposant effectif vers 1/3 (coalescence) correspondant à la théorie de LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) [15,16]. L'évolution graduelle explique les différentes valeurs d'exposant effectif trouvées dans la littérature [24,25,35,36] comme montré dans le cas du système FeCr [37].

### *b) Cinétique de transformation de la décomposition spinodale dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques et effet des éléments d'addition*

D'après la littérature deux comportements dépendant de la composition sont observés [4,6,10,25,27,38–40]. La Figure 13 présente l'évolution de la longueur d'onde et de l'écart de concentration en Cr entre les zones  $\alpha$  et  $\alpha'$ , nommé amplitude, de la décomposition spinodale sur des aciers avec Mo et sans Mo en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C. La notion de temps équivalent sera expliquée dans la suite de ce chapitre. Cette évolution de la longueur d'onde en fonction de la composition sera discutée chapitre 5.



**Figure 13 : (a) Evolution temporelle de la longueur d'onde de décomposition, en (b), de l'amplitude de décomposition spinodale pour l'ensemble des aciers inoxydables austéno-ferritiques étudiés vieillis à 350 °C. [6,25,38,39]**

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques avec Mo ont une cinétique de décomposition de la ferrite plus rapide que les aciers sans Mo. Danoix et al. [24,41,42] et Pareige et al. [6,25,38,39] ont étudié l'évolution de la longueur d'onde de la décomposition spinodale d'aciers austéno-ferritiques selon une loi puissance de type  $\lambda = at^b$  pour des

vieillisements à 350°C. Il a été montré que l'exposant effectif même après 20 ans à 350 °C valait 0.16 (Figure 13) pour des aciers avec Mo. Cette valeur est loin de la valeur estimée par la théorie LSW [15,16], 0.33 ce qui montre que la décomposition spinodale n'a toujours pas atteint un régime de coalescence. De plus, la composition d'équilibre n'est toujours pas atteinte. L'amplitude de décomposition qui est la différence de concentration en chrome entre les zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  évolue toujours malgré un vieillissement de 20 ans. Emo, Pareige et al. [6,39] ont, quant à eux, étudiés la cinétique d'un acier sans Mo par sonde atomique tomographique. Ils ont mesuré que l'exposant des aciers sans Mo est de 0.07 (Figure 13), valeur nettement inférieure à celle de la famille des aciers avec Mo pour des conditions de vieillissement (temps et température) équivalentes. Même si Huse et al. [33], prédit une évolution graduelle de l'exposant, les valeurs trouvées n'évoluent pas malgré 20 ans de vieillissement. La valeur trouvée pour l'acier sans Mo est proche de certaines valeurs obtenues expérimentalement en faisant varier la vitesse de trempe d'alliages Fe-Cr [43] (la concentration en Cr varie de 25 à 40 %wt). La différence de vitesse de trempe entraîne une hétérogénéité dans les fluctuations de concentration en chrome à l'état initial influençant le développement de la décomposition spinodale [43,44]. Les aciers industriels avec Mo étudiés dans les différentes études [24,25,38,41,42] ont été homogénéisés à différentes températures [1050 °C-1150 °C] et trempés dans différentes fonderies et réalisés par différents fondeurs, pourtant les aciers avec Mo suivent la même cinétique entre eux comme publié par Pareige et al. [25].

La différence de composition peut également expliquer les deux valeurs d'exposant trouvées. Comme mentionné au début de ce chapitre, la différence de composition chimique entre les deux familles d'aciers ne se limite pas à l'écart de composition en Mo. En effet pour garder un ratio de ferrite constant lorsqu'on ajoute du Mo, élément alphasène, il est nécessaire d'augmenter la concentration en Ni, élément gammagène. Après des études sur des alliages ferritiques (monophasés) [9,26,45-47], il a été montré que le Ni accélère la cinétique de décomposition spinodale. La présence de Ni augmenterait l'amplitude de décomposition [9,48]. Plusieurs hypothèses ont été émises sur les raisons de cette effet du Ni. Le Ni diminuerait la contraintes élastiques entre  $\alpha$  et  $\alpha'$  s'opposant à la démixtion comme nous l'avons vu dans la partie III.1.a ou/et augmenterait la force motrice de démixtion en élargissant la lacune de miscibilité, cette dernière hypothèse a été confirmée par Hayes et Hetherington [49]. La force motrice augmente avec la concentration en Ni pour des températures de vieillissement supérieures à 300 °C. La dernière hypothèse est que le Ni influencerait les coefficients d'interdiffusion contrôlant la démixtion. Dans tous les cas, la différence de concentration en Ni n'explique pas la différence d'exposant trouvée. En effet, d'après Brown et Smith [26], après une étude d'alliages modèles Fe-26Cr-XNi (X=0%, 3%, 5% et 8%at.) par sonde atomique il n'y a pas d'évolution de l'énergie d'activation,  $Q$ , (terme défini dans la suite de ce chapitre) entre un acier avec 5 ou 8 %at. La teneur en Ni influence donc uniquement le facteur prépuissance lié à la thermodynamique et non l'exposant effectif. Cette hypothèse est identique à celles de Solomon et Levinson [9].

La concentration en Mo diminue l'amplitude de décomposition mais n'influencerait pas la répartition spatiale (longueur d'onde). Solomon et Levinson [9] n'observent aucune influence du Mo pour une concentration inférieure à 3 %pds. (2%at.), concentration des aciers inoxydables austéno-ferritiques. Inversement, la présence de Mo augmenterait le durcissement et donc la cinétique de démixtion dès 1%pds selon Courtnall et Pickering [50]. L'effet du Mo est donc encore en débat pour des compositions proches de celles des aciers étudiés dans cette thèse (tableau 1).

Mais l'ensemble de ces études ne prennent pas en compte la possible synergie entre le Ni et le Mo. Des études en Mössbauer effectuées par Solomon et Levinson [9], sur des alliages modèles, Fe-Cr-Ni et Fe-Cr-Ni-Mo, vieilliss à 475 °C ne mettent pas en évidence de différence entre les vieillissements des aciers. L'ajout du Mo et du Ni n'entraîne pas de modification de la cinétique. Des études par simulation numérique des équations de Cahn et Hilliard sur l'influence du Mo et du Ni [48,51] ont été effectuées sur des alliages ternaires et quaternaires. Elles montrent que le Mo et le Ni ont un effet opposé lorsqu'ils sont présents tous les deux. Les autres études menées sur les aciers inoxydables austéno-ferritiques (aciers industriels) n'ont pas statué sur le rôle du Mo car pour les produits étudiés, les teneurs en Mo et en Ni évoluent de manière corrélées [11,27]. Si l'influence du Ni apparaît certaine, l'influence du Mo seul ou en synergie avec le Ni est donc encore matière à débat.

L'effet des autres éléments comme le Si et le Mn ou encore le Cu (trace dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques étudiés) a également été étudié dans des alliages ternaires de type Fe-X%Cr-X (X=Si, Mn ou Cu par exemple). Le Mn augmente la cinétique de décomposition comme le montre Hedstrom et al. [45] ( $C_{Mn}=4.5$  %at. dans leur étude). L'étude de Solomon et Levinson [9] dont les teneurs en Mn des aciers étudiées sont plus comparables à ceux des aciers inoxydables austéno-ferritiques,  $\approx 0.7$  %at. n'observe aucune influence de cet élément sur la cinétique de décomposition. Pour le Si, aucune influence n'est mentionnée. Inversement, le Cu à hauteur de 1 %at. accélérerait la cinétique de décomposition [9].

### **3. Précipitation de la phase G**

#### ***a) Structure de la phase G***

Lors du vieillissement, en plus de la décomposition spinodale, il est observé une précipitation de particules de phase G [12,39,40,52]. Cette phase est une phase intermétallique, cubique à faces centrées, de stœchiométrie  $Ni_{16}Si_7Ti_6$  [8,53–55]. Dans la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques, le Ni peut être substitué par d'autres éléments métalliques comme le Fe et le Mo, le Ti peut être substitué par le Mn et le Cr [12,56]. La stœchiométrie dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques est donc de la forme :  $(Ni, Fe, Mo)_{16}Si_7(Mn, Cr)_6$ . Cette maille appartient au groupe d'espace Fm3m et est

composée de 116 atomes par maille avec un paramètre de maille compris entre 1.09 et 1.15 nm [12,27,53,57], ce qui correspond à environ 4 fois le paramètre de maille de la ferrite [56] ( $a_{ferrite} = 0.286 \text{ nm}$ ), (Figure 14).

La phase G adopte une relation cube-cube avec la ferrite :  $(110)\alpha // (220)G$  et  $[001] \alpha // [001]G$ . La Figure 15 donne des exemples de clichés de diffraction obtenus pour différentes orientations ferrite/phase G [53].

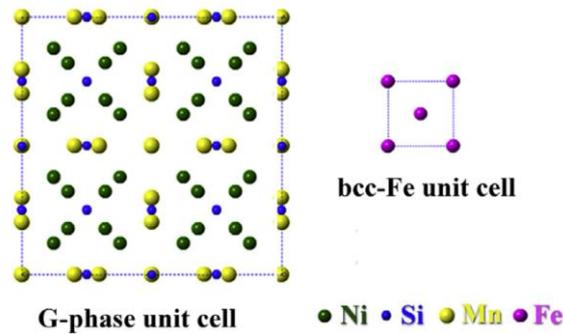


Figure 14 : Maille cristalline de la phase G. [58]

Les particules de phase G ont été observées par microscopie électronique à transmission (MET) [11,52–54,58–61], par microscopie ionique [42] et par sonde atomique tomographique (SAT) [6,24,38,39,58,62,63]. Deux populations de phase G sont souvent observées : les précipités avec un rayon inférieur à 3 nm observables essentiellement par SAT aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  et des précipités avec un rayon supérieur à 3 nm étudiés dans la littérature par MET. Ces derniers précipités de phase G sont souvent observés après des vieillissements longs à des températures supérieures à 400 °C et/ou le long des dislocations du matériau [8,11,53,54,64]. Le MET permet d'une part de connaître la structure cristallographique des particules et d'autre part de mesurer leur taille et leur densité sur un volume supérieur à celui de la sonde atomique. Mais cette technique ne permet pas (ou difficilement) de distinguer des précipités de taille inférieure à 2 nm. La sonde atomique permet des analyses à l'échelle atomique ce qui permet de les distinguer des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  par un seuil en concentration appliqué sur ses principaux éléments (Ni, Si, Mo et Mn). L'ensemble des traitements et le principe de la sonde atomique tomographique seront détaillés dans le chapitre 2.

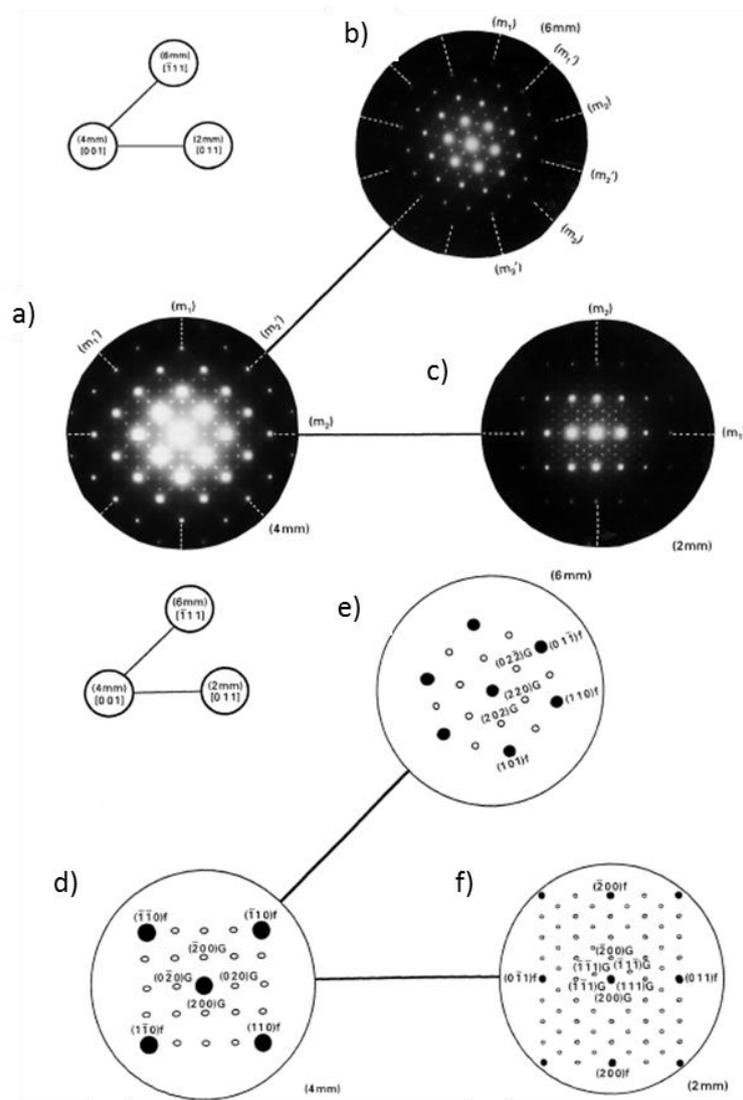


Figure 15 : Clichés de diffraction des précipités de phase G et de la matrice ferritique selon les axes de zone a)  $[001]_G // [001]_\alpha$ , b)  $[\bar{1}11]_G // [\bar{1}11]_\alpha$ , c)  $[011]_G // [011]_\alpha$ , et l'indexation des clichés selon les axes de zone d) de  $[001]$ , e) de  $[\bar{1}11]$  et f) de  $[011]$ . [53]

### b) Formation de la phase G

#### Précipitation hétérogène de la phase G aux interfaces $\alpha/\alpha'$

Ces particules se forment aux interfaces  $\alpha/\alpha'$ , comme montré par Danoix et al. [24] par sonde atomique, suite à la diffusion des éléments G-gènes (Ni, Si et Mo) entre les zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  [53] (Figure 16).

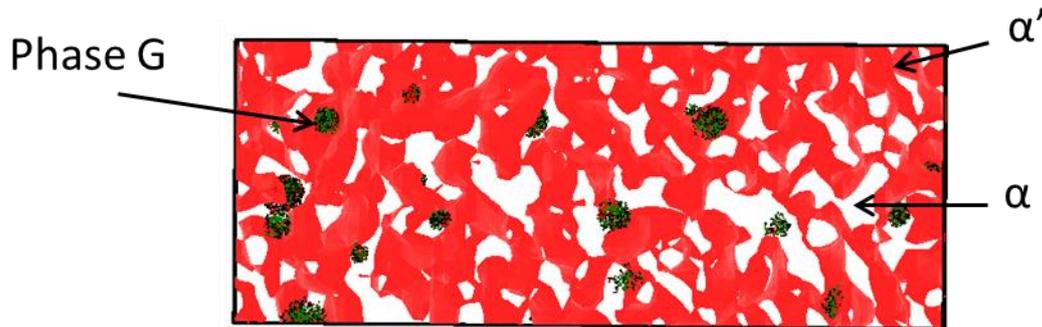


Figure 16 : Zones  $\alpha'$  (isosurfaces rouges:  $X_{Cr}>27\%$ ) et particules de phase G (points verts et noirs:  $X_{Si+Ni}>20\%$ ) dans la ferrite d'un acier austéno-ferritique vieilli 10 000 h à 350 °C ( $C_{Cr}>40\%$ at.)  $V=26\times 4\times 65\text{ nm}^3$ .

Cette diffusion des éléments est favorisée par la décomposition spinodale. Le Ni, gammagène, diffuse de  $\alpha'$  vers  $\alpha$  alors que le Si, alphagène, diffuse de  $\alpha$  vers  $\alpha'$ . Il y a donc un flux croisé de Si et Ni aux interfaces  $\alpha$  et  $\alpha'$ , ce qui favorise la germination de phase G aux interfaces. D'autres éléments comme le manganèse et le molybdène vont participer à l'enrichissement des amas de Ni et Si et ainsi former de la phase G. Le mécanisme de formation a été mis en évidence par Danoix et al. [24], Mateo et al. [53] et également par Brown et Smith [26].

Au vu de leur taille (rayon compris entre 0.7 et 3 nm), il est difficile d'un part d'observer les particules en MET et, quand elles sont visibles, de déterminer leur structure cristallographique. Il est compliqué de savoir si ces particules correspondent à de la phase G ou plutôt à une phase intermédiaire. La stœchiométrie 16 :7 :6 n'est pas atteinte [6,38] après un vieillissement de 200 000 h à 350 °C et des atomes de Fe et de Cr issus de la matrice sont également détectés dans ces précipités. Ces particules ont été observées aussi bien après des maintiens à 350 °C [25,39,52,59,63] qu'à 400 °C [52,58,59,59]. Pour la suite de cette thèse, on nommera ces particules Phase G même si nous ne savons pas si elles ont réellement la structure cristallographique de la phase G.

### ***Précipitation hétérogène de la phase G le long des dislocations***

Les particules de phase G le long des dislocations sont observées par microscopie électronique à transmission [52,58,65,66] et sonde atomique tomographique [6,52,59]. Ces particules ont une densité faible ( $\approx 9.6.10^{12}\text{ m}^{-3}$  [58]). La Figure 17 présente un exemple de volume obtenu par sonde atomique où est observée une précipitation de particules de phase G le long de dislocations.

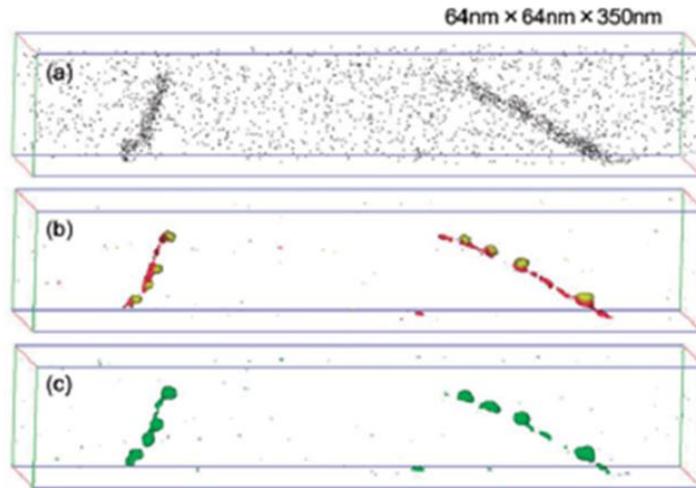


Figure 17 : Précipitation de phase G le long de dislocations dans un acier avec Mo vieilli 3 000 h à 400 °C. (a) distribution des atomes de carbone, (b) isosurfaces:  $X_{Mo} > 9\%$  et (c) isosurfaces:  $X_{Ni} > 13\%$ . Le volume est de  $64 \times 64 \times 350 \text{ nm}^3$ . [52]

Comme expliqué précédemment, la précipitation sur ces défauts permet de réduire la variation d'énergie associée à leur formation, de plus, les dislocations constituent potentiellement un court-circuit de diffusion, ce qui favorise la croissance des particules. Dans l'étude de Matsukawa et al. [58] sur un acier sans Mo, ces précipités ont la stœchiométrie  $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$  correspondant à la phase G de la littérature ainsi que la structure CFC  $\text{Fm}\bar{3}m$ . Ce type de particules ne représente que 1 % des particules observées par Matsukawa et al. [58].

### ***Evolution de la structure cristallographique des particules de phase G***

Les particules de phase G sont décrites à l'équilibre comme étant de structure cristallographique CFC. Pourtant, une évolution graduelle de cubique centré (CC) à cubique à faces centrées (CFC) a été observée [52,58,59] en microscopie électronique à transmission. Une partie des particules observées en SAT aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  sont donc peut-être encore de structure CC. Pour observer ce comportement, les auteurs ont réalisé des études sur la précipitation de phase G en couplant les deux techniques : la sonde atomique tomographique et la microscopie électronique à transmission sur une ferrite Fe-24Cr-6Ni-3Si-3Mo-Mn d'un acier avec Mo pour Hamaoka et al. [52,59] et une ferrite Fe-31Cr-5Ni-Si-Mn d'un acier sans Mo pour Matsukawa et al. [58] .

Pour l'acier étudié par Hamaoka et al. [52,59], des particules CFC sont observées dès 2 000 h à 400 °C puis uniquement des particules CFC à partir de 5 000 h à 400 °C. Pour l'acier sans Mo, Matsukawa et al. [58] observent des particules CFC à partir de 10 000 h à 400 °C. Ces changements cristallographiques seraient effectifs une fois que les particules ont atteint une concentration seuil et un rayon précis. Matsukawa et al. [58] détermine cette concentration selon la stœchiométrie  $\text{Ni}_{16}\text{Si}_{3.5}(\text{Fe,Cr})_{3.5}\text{Mn}_6$  et le rayon à environ 2.6 nm. Malheureusement, un vieillissement supérieur à 10 000 h n'a pas été effectué permettant de

confirmer que l'ensemble des particules de phase G CC avec un rayon supérieur à 2.6 nm se change en particules CFC.

### *c) Effets des éléments d'addition et influence de la distance aux joints d'interphase*

#### **Effet des éléments d'addition**

Selon la composition des aciers inoxydables austéno-ferritiques, la fraction volumique de phase G diffère. Comme énoncé précédemment, les principaux éléments présents dans la phase G sont le Ni, Si, Mn et Mo.

Shio et al. [57], Miller and Bentley [27] et Danoix et al. [24] ont montré que le Ni semble promouvoir fortement la formation de la phase G.

Le rôle du Mo dans la précipitation de la phase G n'est pas clair. Danoix et al. [24] estiment, en étudiant des aciers CF8 et CF8M en sonde atomique, que le Mo n'a aucune influence sur la précipitation de phase G. Les particules ne s'enrichissent en Mo qu'à partir des temps longs de vieillissement (typiquement après 30 000 h à 350 °C) [24,25,38] d'où cette conclusion.

Hamaoka et al. [67] concluent à un mécanisme différent après l'étude en MET d'aciers CF3M et CF3 (vieillis à 450 °C de 10 h à 2000 h). Le Mo formerait des nanodomains de phase  $\chi$ , précurseur qui aide à la formation de phase G. Ces nanodomains enrichis en Mo n'ont jamais été observés en sonde atomique.

Peu de travaux étudient l'effet du Si. Danoix et al. [24] estiment que le Si a un possible effet sur la précipitation de phase G. La diffusion du Ni étant plus lente que la diffusion du Si dans la ferrite, c'est le Ni qui est supposé contrôler le processus et non le Si. Aucune étude n'a été effectuée sur le Mn et sa possible influence sur la précipitation de phase G.

A partir de vieillissements à 400 °C et en suivant la tendance des compositions de  $\alpha$  et  $\alpha'$ , Danoix et al. [24] estiment la limite de solubilité de Ni dans  $\alpha$  à 5-6% et dans  $\alpha'$  à 3.5-4 %at dans les aciers avec Mo à 400 °C. La limite de solubilité de Si a également été estimée à environ 1.7% dans  $\alpha$  et 2.4 %at dans  $\alpha'$  à 400 °C.

#### **Influence des joints d'interphase**

Hamaoka et al. [59] et Chen et al. [61] mettent en évidence l'influence des joints austénite/ferrite sur la précipitation de la phase G, notamment sur la densité et la taille des particules. Hamaoka et al. [59] observent, sur un acier CF3M, la diminution de taille et de densité des particules à proximité des joints de phases (Figure 18). Ils l'attribuent à l'appauvrissement en éléments G-gènes à proximité du joint.

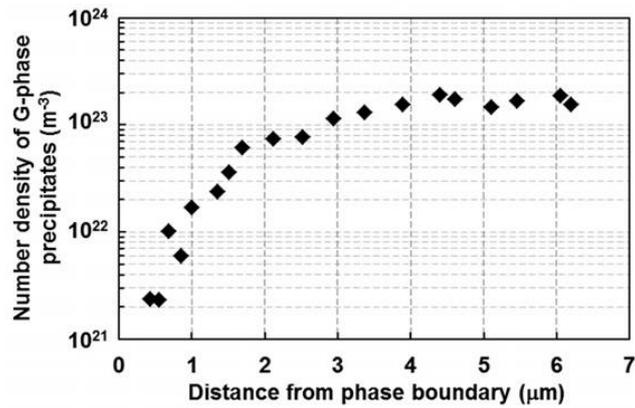


Figure 18 : Evolution de la densité de précipités en fonction de la distance au joint de phase pour un matériau vieilli thermiquement à 400°C [59].

Chen et al. [61], par contre, observent sur un acier CF8 une augmentation de la taille des particules et une diminution de la densité quand les particules sont proches des joints d'austénite. Cette différence d'observation est certainement due à la différence de vieillissement entre les matériaux. Les alliages ont été vieillis uniquement thermiquement pour Hamaoka et al. [59] alors que ceux de Chen et al. [61] sont vieillis thermiquement et par irradiation. Par ailleurs, Zhang et al. [68] et Mburu et al. [69] mentionnent l'existence de zone sans précipitation. Entre 0 et 50 nm des joints d'interphase, aucune particule de phase G n'est observée en sonde atomique. Une des causes de ce manque de précipitation (Figure 19.a) serait la déplétion en Ni dans cette zone (Figure 19.b.). La probabilité de tomber sur un joint de phase étant très faible, la préparation par l'électropolissage, permet de ne pas prendre en compte cet effet. Cet effet n'a d'ailleurs pas été mentionné par Danoix et al. [41,63], Novy et al. [25,38] et Emo et al. [39,70].

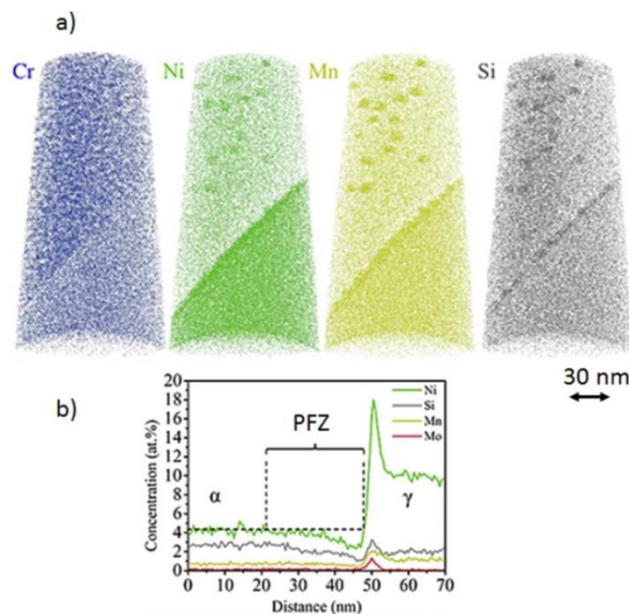
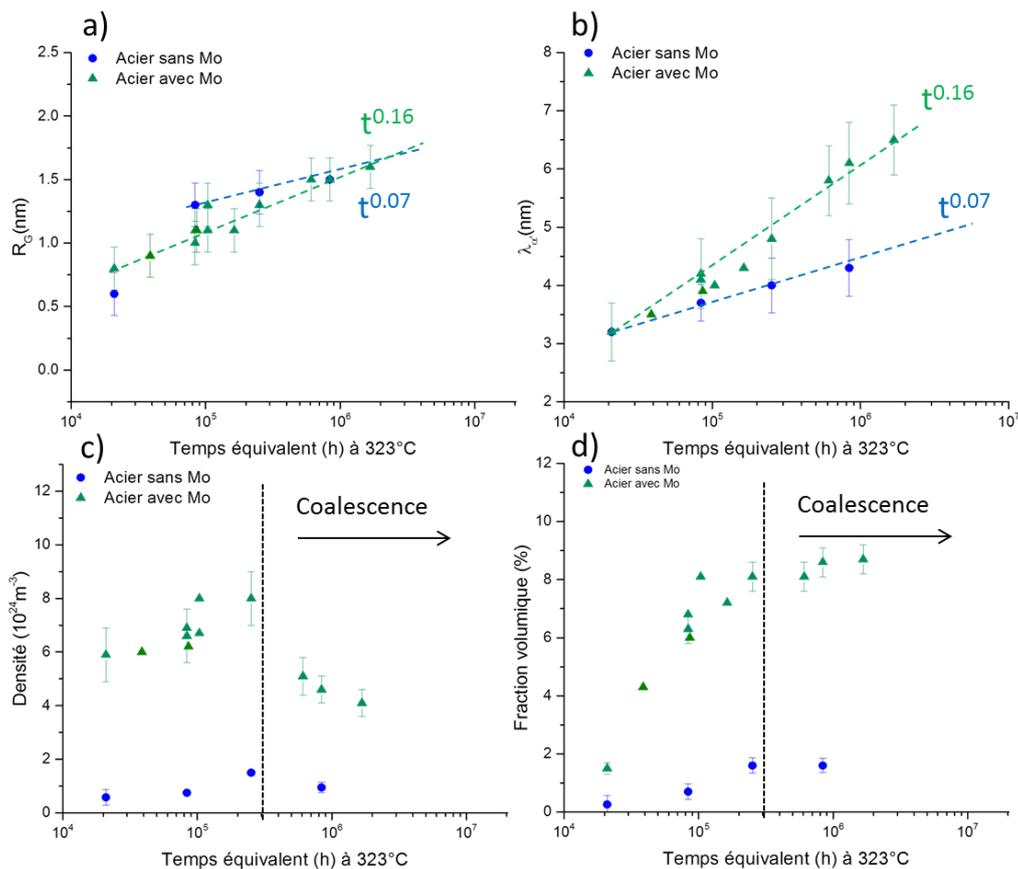


Figure 19 : (a) Volume obtenu par sonde atomique d'un acier austéno-ferritiques vieilli à 400 °C pendant 20 000 h. (b) Profil de concentration 1D effectué de la ferrite jusqu'à l'austénite.[68]

**d) Evolution de la précipitation de la phase G et synergie avec la décomposition spinodale**

D'après la littérature, la cinétique de précipitation de la phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  a été étudiée pour des aciers avec Mo [12,24,25,38] et sans Mo [12,39,71]. Les Figure 20.a, c et d présentent l'évolution du rayon, de la densité et de la fraction volumique de particules en fonction du temps équivalent à 323 °C. Comme pour la décomposition spinodale, deux comportements dépendant de la composition sont observés. La précipitation de phase G est plus intense dans les alliages avec Mo. La densité de particules est jusqu'à 10 fois supérieure dans les aciers avec Mo [6,12,25,38,39,41]. Ce comportement, vu précédemment, peut être associé à la concentration plus élevée en Ni ou/et en Mo. En décrivant l'évolution du rayon des particules avec une loi puissance, l'exposant effectif décrivant l'évolution de  $R_G$  est identique à celui de l'évolution de la longueur d'onde de décomposition (Figure 20.b). Il y a une synergie entre la précipitation de la phase G et de la décomposition spinodale. Ceci a été observé dans de nombreux aciers [6,11,24,25,38,39,41]. Cette synergie est observée quelle que soit la composition de la ferrite (Figure 20).



**Figure 20 : (a) Evolution temporelle du rayon des particules de phase G, (b) de la longueur d'onde de décomposition spinodale pour l'ensemble des aciers inoxydables austéno-ferritiques étudiés, (c) de la densité de particules de phase G, (d) de fraction volumique, de phase G. [6,25,38,39]**

Après une augmentation de la densité et de la fraction volumique, associées à la germination et à la croissance des particules de phase G, il est observé une diminution de la densité à fraction volumique constante. Ceci est la signature du régime de coalescence. D'après les modèles classiques, LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) [15,16], l'évolution du rayon des particules en régime de coalescence doit avoir un exposant effectif de 1/3, or l'exposant effectif reste constant et identique à sa valeur de début de cinétique. Il a été montré par simulation Monte Carlo [6,71], que la synergie ainsi que l'absence de l'évolution de l'exposant effectif du rayon des précipités de phase G sont liées à la diffusion des lacunes aux interfaces entre les phases présentes. Ce mécanisme étant le mécanisme prépondérant à ce stade de la décomposition, l'exposant effectif demeure faible, comme l'explique la théorie de Huse [33]. La coalescence des particules a donc lieu grâce à la diffusion à l'interface  $\alpha/\alpha'$  et non en volume, d'où un exposant différent de 1/3 (exposant de la diffusion en volume).

#### IV. Equivalence temps-température

Dans le but d'accélérer la décomposition spinodale et ainsi anticiper l'évolution des propriétés, des vieillissements thermiques à des températures supérieures aux températures de service ( $T_v > 323 \text{ °C}$ ) sont effectués. Il est considéré que pour un intervalle de température faible, la force motrice de décomposition varie peu. Ainsi, un vieillissement à plus haute température pendant un temps donné correspond seulement à un décalage en temps à la température de service dès lors que le processus est thermiquement activé. Il est alors possible, à partir d'une loi type Arrhenius, de calculer une équivalence entre le temps et la température :

$$t_{eq} = t_v \exp \left[ \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_{eq}} - \frac{1}{T_v} \right) \right] \quad (15)$$

avec Q l'énergie d'activation apparente selon le domaine de température,  $t_v$  le temps de vieillissement à la température  $T_v$ ,  $t_{eq}$  temps équivalent obtenu pour un vieillissement à  $T_{eq}$ .

L'énergie d'activation apparente a été calculée par Novy [38] en suivant l'évolution cinétique d'une des propriétés de la décomposition spinodale comme la longueur d'onde. La Figure 21 présente l'évolution de la longueur d'onde de décomposition pour un vieillissement à 350 °C et à 325 °C

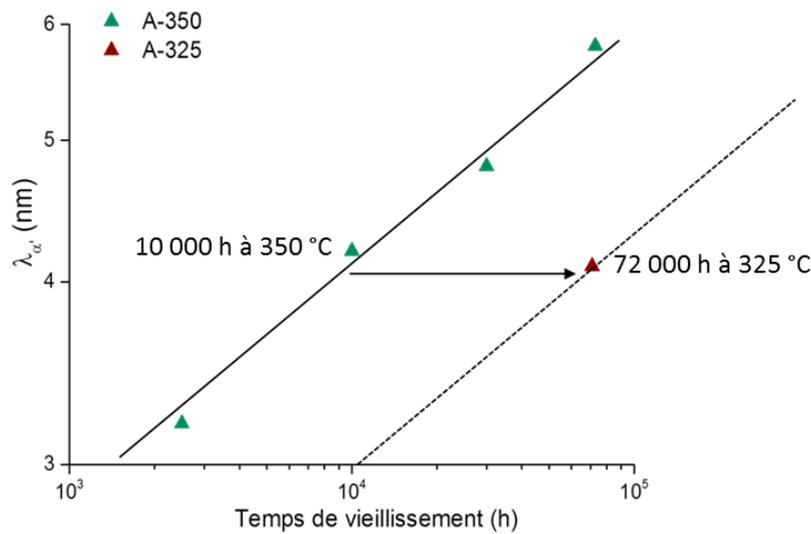


Figure 21 : Evolution de la longueur d'onde pour un acier avec Mo, A, vieilli à 325 °C et 350 °C [38].

On observe ainsi qu'un vieillissement de 10 000 h à 350 °C (Figure 21) correspond à un vieillissement à 325 °C pendant 72 000 h (aux incertitudes près). Novy [38] calcule à partir de ces données et de l'équation (15) une énergie d'activation pour le domaine [323°C, 350°C] égale à  $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette valeur est proche de l'énergie d'activation apparente de la diffusion du chrome dans le fer ( $\approx 241 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Pour la précipitation de phase G, la même énergie d'activation apparente a été estimée.

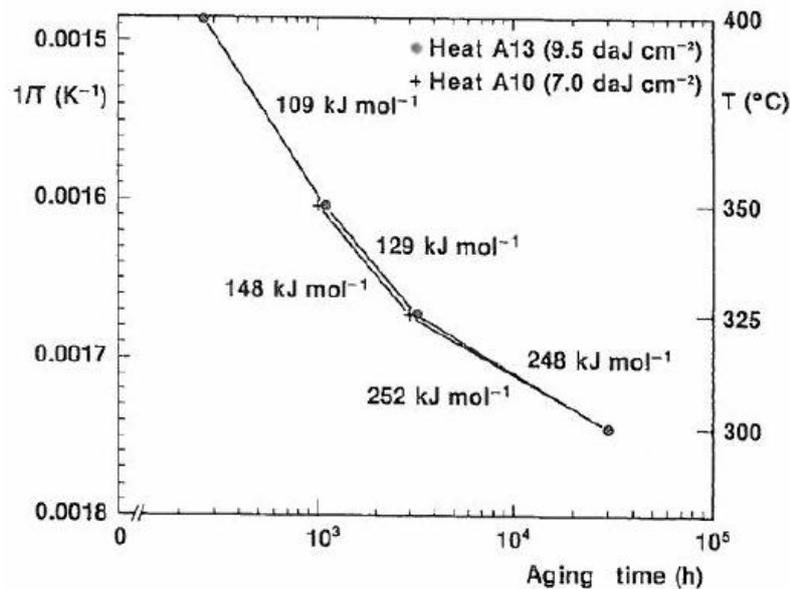
De la même façon l'énergie d'activation pour un vieillissement à 400 °C a été déterminée pour le domaine [350 °C, 400 °C] [38]. Le calcul de cette valeur a été effectué sur des aciers revieillis à 400 °C et initialement vieillis à 323 °C. Ceci ne semble pas entièrement représentatif d'une cinétique à 400 °C. De plus, contrairement à ce qui a été calculé à 350 °C, il apparaît qu'à 400 °C deux énergies d'activation sont nécessaires, l'une associée à la décomposition spinodale et l'autre à la précipitation. Pour la décomposition spinodale l'énergie d'activation apparente est égale à  $290 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  alors que pour la phase G, l'énergie d'activation apparente est estimée à  $215 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature dans différentes études et sur différents alliages [26,41,72]. L'ensemble des énergies d'activation apparente ainsi que la grandeur permettant de la mesurer, est résumé dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : Energies d'activation apparente mesurées pour l'évolution de la démixtion d'alliages à base fer-chrome lors de précédentes études. [73]**

| Alliage(s) étudié(s)   | Grandeur            | Domaine de température °C | Energie d'activation           | Référence |
|------------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------------|-----------|
| Fe-26%Cr-X%Ni          | Microdureté Vickers | [300°C, 400°C]            | [225-304] kJ.mol <sup>-1</sup> | [26]      |
| CF8M                   | Longueur d'onde     | [300°C, 400°C]            | 260 kJ.mol <sup>-1</sup>       | [72]      |
| Ferrite d'acier duplex | Longueur d'onde     | [350°C, 400°C]            | 230 kJ.mol <sup>-1</sup>       | [41]      |

Un raisonnement similaire a été effectué à partir des mesures de résilience. Bonnet et al. [4] obtiennent ainsi différentes énergies d'activation apparentes selon le domaine de température considéré (Figure 22). Bonnet et al. [4] mesurent une énergie d'activation globale sur la microstructure duplex (austénite + ferrite) et non seulement sur celle de la ferrite.



**Figure 22 : Energies d'activation apparentes estimées par mesures de résilience [4]**

Néanmoins à l'inverse de l'énergie d'activation obtenue en sonde par Novy [38] ou Danoix [42], les valeurs obtenues par les données mécaniques macroscopiques sont d'une part différentes mais ont également un sens de variation en fonction de la température différent. L'énergie d'activation mécanique décroît lorsque le domaine de température augmente alors que l'énergie obtenue par la longueur d'onde augmente. Il n'y a pas à ce jour d'explication sur ce point.

Par la suite, l'énergie d'activation utilisée sera  $243 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour l'ensemble du domaine [323°C, 400°C]. Le manque de points de mesure pour ces vieillissements à 300 et à 400°C ne permet pas de statuer précisément sur une valeur d'énergie d'activation.

## V. Effets des transformations de phase sur le durcissement

Les transformations de phase au sein de la ferrite, la décomposition spinodale et la précipitation de phase G entraînent la diminution de la résilience et l'augmentation de la dureté du matériau. Il est nécessaire de connaître la contribution de chaque phénomène sur l'évolution des propriétés. En effectuant des études de régénération, certains auteurs affirment que la décomposition spinodale est la principale cause du durcissement et que la contribution de la phase G semble faible [40,57,62,74]. Pour d'autres auteurs le rôle de la phase G est négligeable [11,64,75]. Nous détaillerons par la suite (chapitre 3) différentes études de régénération.

Le durcissement est dû au ralentissement de la mobilité des dislocations au sein de la ferrite par des obstacles. Ces obstacles peuvent être des atomes de soluté (durcissement par solution solide), des précipités (durcissement par précipitation) ou des dislocations (durcissement par écrouissage). La Figure 23 présente une dislocation épinglée par la microstructure d'un acier austéno-ferritique vieilli 60 000 h à 350 °C. Le durcissement lié à la décomposition spinodale et la phase G ainsi que la solution solide peut être quantifié par le calcul de la contrainte critique  $\tau_c$ . Ce paramètre traduit la contrainte nécessaire pour qu'une dislocation passe l'obstacle qui entrave son mouvement. Plusieurs théories permettent de calculer les valeurs de  $\tau_c$ . Premièrement, nous allons décrire le durcissement par décomposition spinodale. La deuxième partie sera consacrée au durcissement par précipitation et la dernière partie sera consacrée à la relation entre le durcissement et la dureté du matériau.

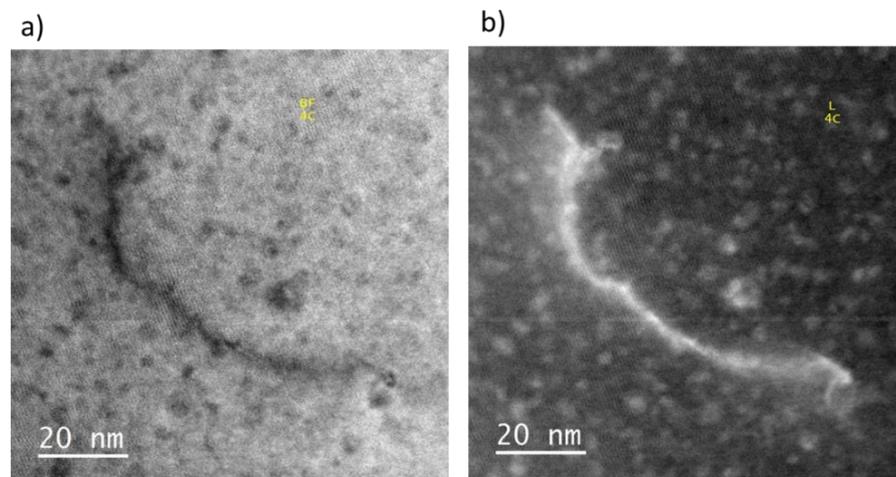


Figure 23 : Une dislocation épinglée par la microstructure d'un acier austéno-ferritique sans Mo vieilli 60 000 h à 350 °C. Microstructure obtenue (a) STEM et (b) STEM HAADF

### 1. Modèle de durcissement dans le cas de la décomposition spinodale

La décomposition spinodale avec ses fluctuations de concentration apparaît comme la cause principale du durcissement dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques étudiés d'après la littérature [5,13,40,57,62,64,74–76]. Dans le but de quantifier l'effet de la décomposition spinodale sur les propriétés mécaniques d'un alliage, Cahn [77] propose de relier l'amplitude de concentration, l'écart de concentration entre les zones riches et pauvres en solutés et la longueur d'onde, distance entre deux zones riches en solutés pour estimer  $\tau_c$ . Pour ce faire, Cahn [77] considère la décomposition spinodale comme trois ondes perpendiculaires  $\{100\}$  (k) de même longueur d'onde avec une distribution en B selon une fonction cosinus au sein d'une maille cubique d'un alliage AB. Cette longueur d'onde varie de 10 Å à 10 µm. L'amplitude A(k) dans le modèle est décrite selon la direction [001] (z) et est définie par :

$$C - C_o = A(k)\cos(kz) \quad (16)$$

avec  $C_o$  la composition moyenne en atomes de soluté dans un alliage cubique.

Avec ce modèle de microstructure, la cission nécessaire pour libérer les dislocations d'un champ périodique de contrainte est calculée par :

$$\tau_c = \frac{J_c \cdot ((\Delta C_{Cr})\delta Y)^2 \cdot b}{\lambda \cdot \Gamma} \quad (17)$$

où  $J_c$  est un paramètre dépendant du type de dislocation. Sa valeur varie de 0.13 pour un durcissement purement dû à des dislocations vis à 0.70 pour des dislocations coin.  $\delta$  est la variation de paramètre de maille entre les deux phases :  $\delta = \frac{a_1 - a_2}{a_1}$  et  $Y = [(C_{11} + 2C_{12}) (C_{11} - C_{12})] / C_{11}$  pour une maille cubique selon la direction  $\langle 100 \rangle$ ,  $C_{ij}$  étant les constantes élastiques de la matrice et b le vecteur de Burgers. Dans le cas des alliages fer chrome,  $a_{\alpha(Fe)} = 0.2866$  nm,  $a_{\alpha'(Cr)} = 0.2882$  nm, et les constantes élastiques du fer sont :  $C_{11} = 23,10 \cdot 10^{10}$  Jm<sup>-3</sup>,  $C_{12} = 13,54 \cdot 10^{10}$  Jm<sup>-3</sup> [78],  $b = 0.248$  nm pour une dislocation coin selon la direction de glissement préférentielle  $\langle 111 \rangle$  ( $a \frac{\sqrt{3}}{2}$ ) et  $\Gamma$  est la tension de ligne.

En 1985, Ardell [79] propose une approche différente qui permet de s'affranchir de l'hypothèse de périodicité de la décomposition et donc d'une microstructure idéale. La contrainte interne ne varie plus de façon sinusoïdale le long des axes du cube. L'approche se base sur la théorie de Mott traitant du durcissement induit par des obstacles ponctuels diffus répartis de manière aléatoire. Un obstacle diffus est caractérisé par son aptitude à interagir avec une dislocation par l'intermédiaire du champ de contrainte qu'il génère. La cission critique ainsi mesurée est exprimée de la façon suivante :

$$\tau_c = \frac{2\Gamma\omega^{1/3}\beta_c^{4/3}}{bL_s^{4/3}} \quad (18)$$

$L_s$  représente la distance d'interaction entre deux obstacles pouvant réagir avec la ligne de dislocation. Dans le cadre de la décomposition spinodale cette valeur est caractérisée par la longueur d'onde  $\lambda$ .  $\omega$  est la distance maximale d'interaction entre la dislocation et l'obstacle.  $\omega$  représente donc le champ de contraintes et  $\beta_c$  la force critique exercée par une dislocation sur un obstacle.  $\omega$  et  $\beta_c$  ont été numériquement déterminées par Cahn [77] avec son modèle de microstructure idéal non déformée.

Dans le cas d'une décomposition spinodale, les valeurs proposées par Cahn [77] sont :

$$\beta_c = \frac{(\Delta C_{cr}) \cdot \delta \cdot Y \cdot b \cdot \lambda}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \Gamma} \quad (19)$$

$$\omega = \frac{\sqrt{3} \cdot (\Delta C_{cr}) \cdot \delta \cdot Y \cdot b \cdot \lambda^2}{2 \cdot \pi} \quad (20)$$

En utilisant les solutions de Cahn (équations 19 et 20) dans l'équation de Mott, Ardell a obtenu l'équation suivante :

$$\tau_c = \beta \left( (\Delta C_{cr}) \delta Y \right)^{\frac{5}{3}} \left( \frac{b\lambda}{\Gamma} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (21)$$

avec  $\beta=0,041$  pour les dislocations vis,  $\beta =0,122$  pour les dislocations coins et  $\beta =0,026$  pour les dislocations mixtes.  $\Gamma$  est la tension de ligne.

L'avantage du modèle d'Ardell est de prendre en compte le caractère diffus de la décomposition, c'est pour cela que, dans la suite de cette thèse, seul le modèle d'Ardell sera utilisé pour décrire la contribution de la décomposition spinodale sur le durcissement de la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques.

## 2. Modèle de durcissement pour la précipitation : cas de la phase G

Les particules représentent des obstacles dans la progression d'une dislocation. Leur influence sur le mouvement de la dislocation va dépendre de plusieurs paramètres comme leur taille, leur degré de cohérence avec la maille de la matrice, leur fraction volumique. Il existe deux mécanismes possibles pour que la dislocation franchisse le précipité : le cisaillement du précipité ou le contournement (Figure 24).

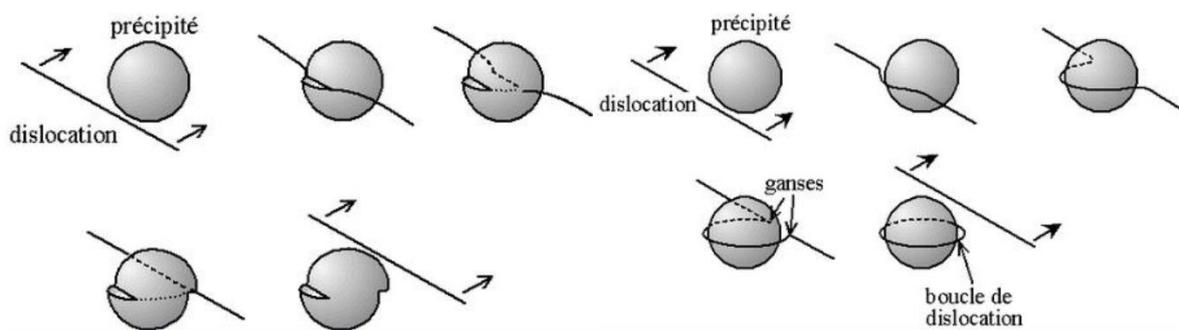


Figure 24 : Principe du durcissement par précipitation avec à gauche propagation de la dislocation par cisaillement et à droite par contournement. [80]

La dislocation ne peut pas traverser le précipité (la déformation propagée par la dislocation n'est pas compatible avec la structure cristalline du précipité), elle contourne donc le précipité. Lorsque la dislocation a franchi le précipité, les deux ganses se rejoignent, cela libère la dislocation et forme une boucle de dislocation autour du précipité.

Le durcissement par précipitation sera plus effectif pour une densité de précipitations plus importante. La Figure 25 traduit la courbure que prend une dislocation le long d'un plan de glissement constitué d'obstacles impénétrable de force  $F_o$ .

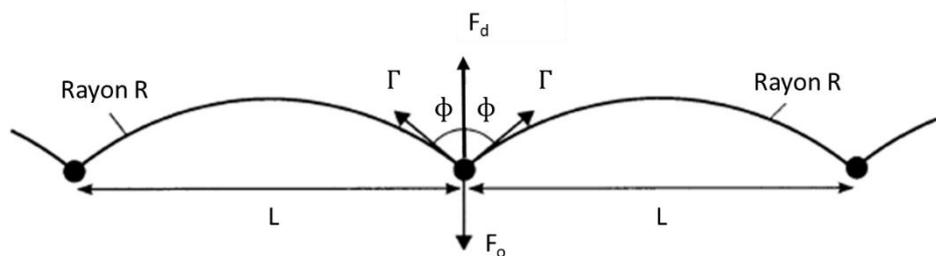


Figure 25 : Dislocation sur un plan de glissement où chaque obstacle oppose une force  $F_o$  en équilibre avec la tension de ligne,  $\Gamma$ .

La force  $F_o$  est la résistance qu'oppose chaque obstacle impénétrable au mouvement de la dislocation. Lors de son mouvement, la dislocation subit une force externe, la tension de ligne. Lorsque la dislocation approche d'un obstacle impénétrable, elle se courbe (Figure 25). Cette courbure entraîne une augmentation de la taille de la dislocation défavorable énergiquement. La tension de ligne est donc la force s'opposant à l'allongement de la dislocation pour minimiser son énergie. En première approximation, la tension de ligne,  $\Gamma$ , est proportionnelle à  $\frac{1}{2}\mu b^2$ .

A l'équilibre, la force d'obstacle,  $F_o$  et la force,  $F_d$  (Figure 25), induite par la tension de la ligne de la dislocation sont égales à :

$$F_o = F_d = 2\Gamma \cos(\phi) \approx \mu b^2 \cos(\phi) \quad (22)$$

avec  $\phi$ , l'angle tangent entre la ligne de dislocation et l'obstacle,  $\mu$  le module de cisaillement de la matrice, et  $b$  le vecteur de Burgers.

Pour que la dislocation se détache de l'obstacle sous une contrainte de cisaillement,  $\tau_c$ , la force de l'obstacle max,  $F_{o-max}$ , doit être supérieure au champ de contrainte  $\tau_c bL$ .

$$\tau_c = \frac{F_{o-max}}{bL} = \frac{F_d}{bL} = \frac{\mu b^2 \cos(\phi_c)}{bL} = \frac{\mu b}{L} \cos(\phi_c) \quad (23)$$

avec un angle critique  $\phi_c = \cos^{-1}\left(\frac{F_{o-max}}{\mu b}\right)$

Dans le cas d'un obstacle impénétrable (mécanisme d'Orowan)  $\phi = 0$ , la cission critique est donc :

$$\tau_c = \frac{\mu b}{L} \quad (24)$$

avec :  $L$ , la distance d'obstacles.

On obtient ainsi la cission critique calculée pour la première fois par Orowan [81] en évaluant l'équilibre entre la tension de ligne et un obstacle impénétrable le long du plan de glissement. Suite à cette relation (équation 24), une des améliorations du modèle d'Orowan est d'exprimer la distance  $L$  comme égale à  $L = \frac{1}{\sqrt{N_x d_x}}$  où  $N_x$  est la densité des particules et  $d_x$  le diamètre des obstacles non cisailables, la formule d'Orowan devient ainsi :

$$\tau_c = \mu b \sqrt{N_x d_x} \quad (25)$$

Seeger [82] a ensuite développé cette formule pour prendre en compte la force des précipités,  $\alpha$  (cas des précipités cisailables pour  $\alpha < 1$ ). La cission induite par le précipité est alors exprimée par l'équation (26) suivante :

$$\tau_c = \alpha \mu b \sqrt{N_x d_x} \quad (26)$$

avec  $\alpha$  la force d'obstacle des précipités.

Pour prendre en compte l'évolution de la tension de ligne durant le contournement, Bacon, Kocks et Scattergood (BKS) [83] ont développé une amélioration du modèle d'Orowan. Ce modèle repose sur une distribution aléatoire de particules sphériques de taille

identique impénétrables (précipités non cisillables). Contrairement à Orowan, la tension de ligne n'est pas considérée constante. En effet, la dislocation interagit par nature avec elle-même en raison des champs de contrainte qu'elle génère et cette contrainte peut baisser l'énergie ou augmenter l'énergie de la tension de ligne de la dislocation et donc modifier la force nécessaire pour contourner le précipité (équation 26). Les auteurs font ainsi l'hypothèse que le contournement d'un obstacle fort impénétrable de taille finie nécessite une force identique à celle d'un obstacle ponctuel dit faible dû à l'interaction de la dislocation de chaque côté du précipité avec elle-même. Le modèle dans le cas d'une dislocation coin est présenté ci-dessous, équation (27) :

$$\tau_c = \frac{\mu b}{2\pi l} \left[ \ln\left(\frac{l}{b}\right) \right]^{-\frac{1}{2}} \left[ \ln\left(\frac{d'}{b}\right) + B \right]^{\frac{3}{2}} \quad (27)$$

avec  $l = \frac{1}{\sqrt{N_x d_x}} - d_x$  et  $d' = \frac{d_x l}{d_x + l}$  moyenne harmonique de  $d$  et de  $l$ .  $B \approx 0.7$

$l$  est l'espace entre les obstacles et  $d_x$  le diamètre des particules.

Ce modèle, une nouvelle fois, ne prend pas en compte les précipités pouvant être cisillés. Pour prendre en compte l'ensemble des mécanismes de durcissement par précipitation et l'interaction de la dislocation avec elle-même, Monnet [84] a développé un modèle à partir de calculs de dynamique des dislocations pour des obstacles avec une force finie (précipités cisillables). Il a été montré que ce modèle reproduit correctement le durcissement par précipitation en fonction de la cission pour des particules nanométriques cisillables et impénétrables dans les alliages Fe-Cr [84]. Le modèle, nommé par la suite, BKS modifié, est donné par l'équation suivante :

$$\tau_c = \frac{\mu b}{2\pi l} \left[ \frac{\tau_{eff}}{\tau_\infty} \frac{\ln(2\frac{d'}{b})}{\ln(\frac{l}{b})} \right]^{\frac{3}{2}} \ln\left(\frac{l}{b}\right) \quad (28)$$

avec  $l = \frac{1}{\sqrt{N_x d_x}} - d_x$  et  $d' = \frac{d_x l}{d_x + l}$ .

Ce modèle est donc une normalisation par  $0.5b$  du modèle BKS [83] avec une force d'obstacles exprimée par  $\tau_{eff}$ . La valeur  $\left[ \frac{\tau_{eff}}{\tau_\infty} \right]^{\frac{3}{2}}$  est directement comparable à la force d'obstacle  $\alpha$  définie dans l'équation (26).  $\tau_\infty$  correspond à la limite de cisaillement des précipités, estimé à 4 500 MPa pour des particules nanométriques. Dans ce modèle, quand  $\tau_{obs} > 4.5$  GPa le précipité sera contourné.

Il a été démontré que ce modèle reproduit correctement le durcissement par précipitation en fonction de la résistance au cisaillement de particules nanométriques à la fois cisailables et impénétrables, en fonction de la température dans les alliages Fe-Cr [84].

### 3. Contribution totale de la cission critique

Dans les parties précédentes, les différents mécanismes de durcissement présents dans la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques lors du vieillissement ont été présentés. Au durcissement par décomposition spinodale et précipitation, il est possible d'ajouter le durcissement par solution solide. Dans le cas des aciers inoxydables austéno-ferritiques, c'est la variation de dureté,  $\Delta HV$ , qui est étudiée, ainsi il est considéré que la contribution par solution solide est faible. Pour obtenir la cission totale critique, il est nécessaire de prendre en compte la contribution de la décomposition spinodale et de la phase G. Dans la plupart des cas [79,85], la superposition des mécanismes de durcissement est de la forme  $\tau_{tot} = [\sum \tau_j^k]^{1/k}$  avec k une valeur comprise entre 1 (contribution linéaire) et 2 (contribution quadratique).

Dans le cas de deux obstacles de forces différentes et de densités différentes, la résistance à la propagation du mouvement de la dislocation du mécanisme le plus faible peut être considérée comme étant constante et peut être additionnée linéairement (k=1) à la résistance du mécanisme ayant le plus d'influence sur la dislocation de la façon suivante :

$$\tau_T = \tau_1 + \tau_2 \quad (29)$$

Cette additivité est le cas par exemple de la solution solide par rapport à la précipitation. La solution solide entravera faiblement le mouvement de la dislocation  $\tau_1$  alors que la précipitation entravera le mouvement et entrainera la courbure de la dislocation  $\tau_2$ .

Dans le cas de deux obstacles de forces identiques et de densités différentes, par exemple dans le cas de deux familles de précipités impénétrables, les densités d'obstacles dans le plan de glissement s'additionnent alors les cissions s'additionnent au carré (k=2).

$$\tau_T = \sqrt{\tau_1^2 + \tau_2^2} \quad (30)$$

#### 4. Liens entre durcissement et dureté de la ferrite

##### a) *Module de cisaillement de la ferrite*

Les différents modèles de durcissement prennent en compte le module de cisaillement. Il est donc important d'estimer convenablement cette valeur pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques et particulièrement pour la ferrite. Ghosh et Olson [86] proposent une formule permettant de calculer, dans le cas d'acier ferritique polycristallin, l'évolution du module de cisaillement en fonction de la température à partir des constantes élastiques et de la teneur en éléments d'additions avec la formule suivante :

$$\mu(\alpha - Fe) = (8.407 + \sum xf \left(\frac{d\mu}{dx}\right) \left[1 - 0.48797 \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 + 0.12651 \left(\frac{T}{T_c}\right)^3\right]) * 10^{10} N/m^2 \quad (31)$$

où  $T_c$  est la température de Curie (=1043 K),  $T$  la température,  $\frac{d\mu}{dx}$  la variation du module de cisaillement en fonction de la concentration en élément  $xf$ .

La variation du module de cisaillement,  $\left(\frac{d\mu}{dx}\right)$  liée à la concentration de chaque élément,  $xf$ , est donnée Tableau 3. La valeur du module de cisaillement dans le cas de nos alliages est proche de 82.9 GPa. Cette valeur a été obtenue en faisant la moyenne du module de cisaillement calculée à partir des compositions des deux types de familles d'alliages. Le module ainsi trouvé est proche des valeurs obtenues pour la ferrite des aciers Fe-Cr [86,87].

**Tableau 3 : Variation des modules de cisaillement selon l'élément en solution solide dans la ferrite. [86]**

| Eléments | $d\mu/dx$ ( $10^{10}N/m^2$ ) | Eléments | $d\mu/dx$ ( $10^{10}N/m^2$ ) |
|----------|------------------------------|----------|------------------------------|
| Cr       | 3.406                        | Mo       | -1.671                       |
| Ni       | -9.065                       | Mn       | -2.263                       |
| Si       | -10.914                      |          |                              |

*b) Conversion de la microdureté de la ferrite en cission critique*

Pour relier la microdureté (HV) de la ferrite à la limite d'élasticité ( $R_e$ ) de la ferrite des relations empiriques entre les deux propriétés sont établies. Pavlina et Van Tyne [88] ont obtenus, sur de nombreux aciers bainitiques, ferrite/perlite, martensitiques et ferritiques, la relation suivante :

$$R_e = -90.7 + 2.876HV \quad (32)$$

Dans la suite, nous travaillons essentiellement avec l'écart de microdureté de la ferrite,  $\Delta HV$  entre l'état vieilli et l'état de réception permettant de relier l'évolution des propriétés mécaniques à l'évolution de la microstructure. La relation (32) devient ainsi :

$$\Delta R_e = 2.876\Delta HV \quad (33)$$

Il faut noter que Pavlina et Van Tyne [88] ont obtenu la relation empirique avec seulement 7 matériaux type duplex par rapport aux 165 points expérimentaux tous alliages confondus. Une des perspectives serait d'estimer la relation (33) par des essais de compression sur micropiliers prélevés dans la ferrite dans le cas des aciers inoxydables austéno-ferritiques étudiés.

Les différents modèles de durcissement permettent d'estimer la cission critique [82–84]. Pour calculer la limite d'élasticité à partir de la cission critique déterminée, il est possible d'utiliser la relation suivante, [89] :

$$\Delta R_e = \tau_c \times M \quad (34)$$

avec M le facteur de Taylor

Dans le cas d'un cubique centré, et de deux systèmes de glissement  $\{110\}$ , Stoller et Zinkle [90] ont estimé la valeur à 3.06 alors que Rosenberg et al. [91] ont calculé une valeur égale à 2.73 pour l'ensemble des systèmes possibles. Cette dernière valeur sera utilisée.

## VI. Principaux points

Les mécanismes de vieillissement de la ferrite au sein des aciers inoxydables austéno-ferritiques semblent connus. La décomposition de la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques avec Mo est plus rapide que celle des aciers sans Mo. La précipitation de phase G est dix fois plus intense dans les aciers avec Mo. Ce comportement est lié à la composition des aciers qui diffère selon leur concentration en Ni et Mo mais l'influence de chaque élément et leur possible synergie sur la cinétique ne sont pas rationalisés.

Cette différence dans les cinétiques de transformation de phases explique la différence d'évolution des propriétés mécaniques entre les aciers avec Mo et sans Mo. Pourtant, le rôle de chaque phénomène sur le durcissement n'est pas clair et nécessite d'être étudié.

L'ensemble de ce chapitre met en évidence les principaux points à étudier lors de ce travail :

- Etudier les traitements de restauration afin de clarifier les résultats obtenus dans la littérature (Chapitre 3) ;
- Statuer sur le rôle de chaque phase sur le durcissement et quantifier leur contribution en fonction des paramètres obtenus en sonde à l'aide de modèles de durcissement. (Chapitre 4) ;
- Augmenter le nombre de mesures en sonde atomique sur les aciers sans Mo pour confirmer la cinétique des transformations de phases des aciers sans Mo observée par Emo et Pareige et al [39,70]. (Chapitre 4 et 5)
- Déconvoluer l'effet des éléments d'addition (Ni, Mo et Mn) sur la cinétique de la décomposition spinodale et de la phase G dans la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques. Pour ce faire, des alliages modèles ont été étudiés (Chapitre 5).

## VII. Bibliographie

- [1] NRC: The Pressurized Water Reactor (PWR), (n.d.). <https://www.nrc.gov/reading-rm/basic-ref/students/animated-pwr.html> (accessed October 2, 2018).
- [2] I. Alvarez-Armas, S. Degallais-Moreuil, Les aciers inoxydables duplex, Lavoisier, 2012.
- [3] Manoir Industrie - Coude moulé, (n.d.). [http://www.manoir-industries.com/site/fr/ref/machining\\_56.html](http://www.manoir-industries.com/site/fr/ref/machining_56.html) (accessed January 3, 2018).
- [4] S. Bonnet, J. Bourgoïn, J. Champredonde, D. Guttman, M. Guttman, Relationship between evolution of mechanical properties of various cast duplex stainless steels and metallurgical and aging parameters: outline of current EDF programmes, in: Mater. Sci. Technol., 1990: pp. 221–229.
- [5] H.M. Chung, T.R. Leax, Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8, and CF8M duplex stainless steels, Mater. Sci. Technol. 6 (1990) 249–262. doi:10.1179/mst.1990.6.3.249.
- [6] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, PhD, Rouen, 2014.
- [7] B. Verhaegue, Etude microstructurale des modes de déformation et de rupture d'un acier austéno-ferritique vieilli thermiquement, Institut National Polytechnique, 1992.
- [8] H.M. Chung, Aging and life prediction of cast duplex stainless steel components, Int. J. Press. Vessels Pip. 50 (1992) 179–213. doi:10.1016/0308-0161(92)90037-G.
- [9] H.D. Solomon, L.M. Levinson, Mössbauer effect study of '475°C embrittlement' of duplex and ferritic stainless steels, Acta Metall. 26 (1978) 429–442. doi:10.1016/0001-6160(78)90169-4.
- [10] A. Trautwein, Influence of long time aging of CF8 and CF8M cast steel at temperatures between 300 and 500°C on the impact toughness and the structure properties, AFS Int. Cast Met. J. 6 (1981) 43-54.
- [11] H. m. Chung, T. r. Leax, Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8, and CF8M duplex stainless steels, in: Mater. Sci. Technol., 1990: pp. 249–262.
- [12] P. Auger, F. Danoix, A. Menand, S. Bonnet, J. Bourgoïn, M. Guttman, Atom probe and transmission electron-microscopy study of aging of cast duplex stainless-steels, Mater. Sci. Technol. 6 (1990) 301–313.
- [13] S.C. Schwarm, S. Mburu, R.P. Kolli, D.E. Perea, S. Ankem, Effects of long-term thermal aging on bulk and local mechanical behavior of ferritic-austenitic duplex stainless steels, Mater. Sci. Eng. A. 720 (2018) 130–139. doi:10.1016/j.msea.2018.02.058.
- [14] T. Liu, W. Wang, W. Qiang, G. Shu, Mechanical properties and eddy current testing of thermally aged Z3CN20.09M cast duplex stainless steel, J. Nucl. Mater. 501 (2018) 1–7. doi:10.1016/j.jnucmat.2018.01.028.
- [15] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, J. Phys. Chem. Solids. 19 (1961) 35–50. doi:10.1016/0022-3697(61)90054-3.
- [16] C.Z Wagner, Z. Elektrochem, Theory of precipitate change by redissolution, Phys Chem. 65 (1961) 581–591.

- [17] D.A. Porter, K.E. Easterling, M. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Third Edition, 3 edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009.
- [18] R.. Fischer, E.J. Dulis, K.G. Carrol, Identification of the precipitate accompanying 885°F embrittlement in chromium steels, *J. Met.* 197 (1953) 690.
- [19] H. Bakker, H.P. Bonzel, C.M. Bruff, M.A. Dayananda, W. Gust, J. Horvath, I. Kaur, G.V. Kidson, A.D. LeClaire, H. Mehrer, G.E. Murch, G. Neumann, N. Stolica, N.A. Stolwijk, *Diffusion in Solid Metals and Alloys / Diffusion in festen Metallen und Legierungen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990. [//www.springer.com/us/book/9783540508861](http://www.springer.com/us/book/9783540508861).
- [20] W. Xiong, P. Hedström, M. Selleby, J. Odqvist, M. Thuvander, Q. Chen, An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments, *Calphad.* 35 (2011) 355–366. doi:10.1016/j.calphad.2011.05.002.
- [21] J.-O. Andersson, B. Sundman, Thermodynamic properties of the Cr-Fe system, *Calphad.* 11 (1987) 83–92. doi:10.1016/0364-5916(87)90021-6.
- [22] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, On the  $\alpha$ - $\alpha'$  miscibility gap of Fe–Cr alloys, *Scr. Mater.* 59 (2008) 1193–1196. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.08.008.
- [23] V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, Cr precipitation in neutron irradiated industrial purity Fe–Cr model alloys, *J. Nucl. Mater.* 432 (2013) 160–165. doi:10.1016/j.jnucmat.2012.07.021.
- [24] F. Danoix, D. Blavette, P. Auger, An atom-probe investigation of some correlated phase transformation in Cr,Ni,Mo containing supersaturated ferrite, *Surf. Sci.* 266 (1992).
- [25] C. Pareige, S. Novy, S. SAILLET, P. Pareige, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years), *J. Nucl. Mater.* 411 (2011) 90–96. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.01.036.
- [26] J.E. Brown, G.D.W. Smith, Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single- and dual-phase Fe-Cr-Ni alloys, *Surf. Sci.* 246 (1991) 285–291. doi:10.1016/0039-6028(91)90428-U.
- [27] M.. Miller, J. Bentley, APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 285.
- [28] H.E. Cook, Brownian motion in spinodal decomposition, *Acta Metall.* 18 (1970) 297–306. doi:10.1016/0001-6160(70)90144-6.
- [29] J.W. Cahn, Spinodal Decomposition, *Trans. Metall. Soc. AIME.* 242 (n.d.) 1968.
- [30] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258–267. doi:10.1063/1.1744102.
- [31] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 688–699. doi:10.1063/1.1730447.
- [32] J.. Langer, M. Bar-On, H. d. Miller, New computational method in the theory of spinodal decomposition, *Phys. Rev. Gen. Phys.* 11 (1975) 1417–1429.
- [33] D.. Huse, Correction to late-stage behavior in spinodal decomposition: Lifshitz-Slyozov scaling and Monte Carlo simulations, *Phys. Rev. B.* 34 (1986).
- [34] D. Chandra, L.H. Schwartz, Mössbauer effect study of the 475°C decomposition of Fe-Cr, *Metall. Trans.* 2 (1971) 511–519. doi:10.1007/BF02663342.

- [35] J.C. LaSalle, L.H. Schwartz, Further studies of spinodal decomposition in Fe-Cr, *Acta Metall.* 34 (1986) 989–1000. doi:10.1016/0001-6160(86)90208-7.
- [36] F. Bley, Neutron small-angle scattering study of unmixing in Fe-Cr alloys, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 1505–1517. doi:10.1016/0956-7151(92)90094-U.
- [37] C. Pareige, M. Roussel, S. Novy, V. Kuksenko, P. Olsson, C. Domain, P. Pareige, Kinetic study of phase transformation in a highly concentrated Fe-Cr alloy: Monte Carlo simulation versus experiments, *Acta Mater.* 59 (2011) 2404–2411. doi:10.1016/j.actamat.2010.12.038.
- [38] S. Novy, Mécanismes de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austénoferritiques, PhD, Rouen, 2009.
- [39] C. Pareige, J. Emo, S. SAILLET, C. Domain, P. Pareige, Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, *J. Nucl. Mater.* (n.d.). doi:10.1016/j.jnucmat.2015.06.017.
- [40] J.M. Vitek, S.A. David, D.J. Alexander, J.R. Keiser, R.K. Nanstad, Low temperature aging behavior of type 308 stainless steel weld metal, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 503–516. doi:10.1016/0956-7151(91)90118-K.
- [41] F. Danoix, P. Auger, Atom Probe Studies of the Fe-Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature, *Mater. Charact.* 44 (2000).
- [42] F. Danoix, Phénomènes de décomposition de la ferrite des aciers austénoferritiques une par microscopie ionique et microanalyse à la sonde atomique, PhD, Rouen, 1991.
- [43] X. Xu, J. Odqvist, M.H. Colliander, S. King, M. Thuvander, A. Steuwer, P. Hedström, Effect of cooling rate after solution treatment on subsequent phase separation during aging of Fe-Cr alloys: A small-angle neutron scattering study, *Acta Mater.* 134 (2017) 221–229. doi:10.1016/j.actamat.2017.06.001.
- [44] H.-O. Carmesin, D.W. Heermann, K. Binder, Influence of a continuous quenching procedure on the initial stages of spinodal decomposition, *Z. Für Phys. B Condens. Matter.* 65 (1986) 89–102. doi:10.1007/BF01308403.
- [45] P. Hedström, F. Huyan, J. Zhou, S. Wessman, M. Thuvander, J. Odqvist, The 475 °C embrittlement in Fe-20Cr and Fe-20Cr-X (X=Ni, Cu, Mn) alloys studied by mechanical testing and atom probe tomography, *Mater. Sci. Eng. A.* 574 (2013) 123–129. doi:10.1016/j.msea.2013.03.016.
- [46] F.H. Hayes, Phase equilibria in duplex stainless steels, *J. Common Met.* 114 (1985) 89–96. doi:10.1016/0022-5088(85)90393-5.
- [47] B. Trindade, R. Vilar, Influence of nickel on 475°C embrittlement of Fe-Cr-Ni alloys: Mössbauer effect study, *Hyperfine Interact.* 66 (1991) 351–358. doi:10.1007/BF02395885.
- [48] L. Yang, Y. Saito, Computer Simulation of Spinodal Decomposition in Fe-Cr-Ni Ternary Alloys and Fe-Cr-Mo-Ni Quaternary Alloys, *ISIJ Int.* 52 (2012) 638–643. doi:10.2355/isijinternational.52.638.
- [49] F.H. Hayes, Hetherington, Thermodynamics of duplex stainless steels, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990).
- [50] M. Courtinall, F.B. Pickering, The effect of alloying on 485°C embrittlement, *Met. Sci.* 10 (1976) 273–276. doi:10.1179/030634576790432353.

- [51] Y. Suwa, Y. Saito, K. Ochi, T. Aoki, K. Goto, K. Abe, Kinetics of Phase Separation in Fe-Cr-Mo Ternary Alloys, *Mater. Trans.* 43 (2002) 271–276. doi:10.2320/matertrans.43.271.
- [52] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Effects of aging temperature on G-phase precipitation and ferrite-phase decomposition in duplex stainless steel, *Philos. Mag.* 92 (2012) 4354–4375. doi:10.1080/14786435.2012.707340.
- [53] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4533–4540. doi:10.1023/A:1018669217124.
- [54] S. Li, Y. Wang, X. Wang, F. Xue, G-phase precipitation in duplex stainless steels after long-term thermal aging: A high-resolution transmission electron microscopy study, *J. Nucl. Mater.* 452 (2014) 382–388. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.05.069.
- [55] M.S.I.T. Nathalie Lebrun, Ni-Si-Ti (Nickel - Silicon - Titanium ), in: *Light Met. Syst. Part 4*, Springer, Berlin, Heidelberg, n.d.: pp. 1–11. doi:10.1007/11008514\_38.
- [56] J.M. Vitek, G-phase formation in aged type 308 stainless steel, *Metall. Trans. A.* 18 (1987) 154–156. doi:10.1007/BF02646233.
- [57] J.J. Shiao, C.H. Tsai, J.J. Kai, J.H. Huang, Aging embrittlement and lattice image analysis in a Fe-Cr-Ni duplex stainless steel aged at 400°C, *J. Nucl. Mater.* 217 (1994) 269–278. doi:10.1016/0022-3115(94)90376-X.
- [58] Y. Matsukawa, T. Takeuchi, Y. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama, Y. Nagai, The two-step nucleation of G-phase in ferrite, *Acta Mater.* 116 (2016) 104–113. doi:10.1016/j.actamat.2016.06.013.
- [59] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Accurate determination of the number density of G-phase precipitates in thermally aged duplex stainless steel, *Philos. Mag.* 92 (2012) 2716–2732. doi:10.1080/14786435.2012.674222.
- [60] M. Yang, C. Wang, S. Yang, X. Liu, New insights into the precipitation strengthening of ferritic steels: Nanoscale G-phase particle, *Mater. Lett.* 209 (2017) 134–137. doi:10.1016/j.matlet.2017.07.078.
- [61] W.-Y. Chen, M. Li, X. Zhang, M.A. Kirk, P.M. Baldo, T. Lian, In situ TEM study of G-phase precipitates under heavy ion irradiation in CF8 cast austenitic stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 464 (2015) 185–192. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.04.042.
- [62] F. Danoix, P. Bas, J.P. Massoud, M. Guttman, P. Auger, Atom probe and transmission electron microscopy study of reverted duplex stainless steels, *Appl. Surf. Sci.* 67 (1993) 348–355. doi:10.1016/0169-4332(93)90337-B.
- [63] F. Danoix, P. Auger, S. Chambrelaud, D. Blavette, A 3D study of G-phase precipitation in spinodally decomposed  $\alpha$ -ferrite by tomographic atom-probe analysis, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 5 (1994) 121–132. doi:10.1051/mmm:0199400502012100.
- [64] H.M. Chung, O.K. Chopra, Kinetics and Mechanism of Thermal Aging Embrittlement of Duplex Stainless Steels, Argonne National Lab., IL (USA), 1987. <https://www.osti.gov/scitech/biblio/5856937>.
- [65] X.Y. Cao, P. Zhu, X.F. Ding, Y.H. Lu, T. Shoji, An investigation on microstructure and mechanical property of thermally aged stainless steel weld overlay cladding, *J. Nucl. Mater.* 486 (2017) 172–182. doi:10.1016/j.jnucmat.2017.01.019.

- [66] S. Kawaguchi, N. Sakamoto, G. Takano, F. Matsuda, Y. Kikuchi, L. Mráz, Microstructural changes and fracture behavior of CF8M duplex stainless steels after long-term aging, *Nucl. Eng. Des.* 174 (1997) 273–285. doi:10.1016/S0029-5493(97)00126-X.
- [67] T. Hamaoka, T.J. Konno, T. Sawabe, K. Nishida, K. Dohi, Effects of molybdenum on precipitation behaviours in aged cast stainless steels, *Philos. Mag.* 0 (2016) 1–19. doi:10.1080/14786435.2016.1205231.
- [68] B. Zhang, F. Xue, S.L. Li, X.T. Wang, N.N. Liang, Y.H. Zhao, G. Sha, Non-uniform phase separation in ferrite of a duplex stainless steel, *Acta Mater.* 140 (2017) 388–397. doi:10.1016/j.actamat.2017.08.044.
- [69] S. Mburu, R.P. Kolli, D.E. Perea, S.C. Schwarm, A. Eaton, J. Liu, S. Patel, J. Bartrand, S. Ankem, Effect of aging temperature on phase decomposition and mechanical properties in cast duplex stainless steels, *Mater. Sci. Eng. A.* 690 (2017) 365–377. doi:10.1016/j.msea.2017.03.011.
- [70] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, PhD, Rouen, 2014.
- [71] J. Emo, C. Pareige, S. SAILLET, C. Domain, P. Pareige, Kinetics of secondary phase precipitation during spinodal decomposition in duplex stainless steels: A kinetic Monte Carlo model – Comparison with atom probe tomography experiments, *J. Nucl. Mater.* 451 (2014) 361–365. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.04.025.
- [72] T. Leax, S.S. Brenner, J.A. Spitznagel, Atom probe examination of thermally aged CF8M cast stainless steel, *Met Trans.* 23A (1992) 2725–2736.
- [73] L. Couturier, Caractérisation des évolutions microstructurales de l'acier inoxydable martensitique à durcissement structural 15-5PH au cours du vieillissement thermique, Grenoble, 2014.
- [74] T. Yamada, S. Okano, H. Kuwano, Mechanical property and microstructural change by thermal aging of SCS14A cast duplex stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 350 (2006) 47–55. doi:10.1016/j.jnucmat.2005.11.008.
- [75] S.L. Li, H.L. Zhang, Y.L. Wang, S.X. Li, K. Zheng, F. Xue, X.T. Wang, Annealing induced recovery of long-term thermal aging embrittlement in a duplex stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 564 (2013) 85–91. doi:10.1016/j.msea.2012.11.046.
- [76] F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, Hardening of Aged Duplex Stainless Steels by Spinodal Decomposition, *Microsc. Microanal.* 10 (2004) 349–354. doi:10.1017/S1431927604040516.
- [77] J.W. Cahn, Hardening by spinodal decomposition, *Acta Metall.* 11 (1963) 1275–1282. doi:10.1016/0001-6160(63)90022-1.
- [78] O. Soriano-Vargas, E.O. Avila-Davila, V.M. Lopez-Hirata, N. Cayetano-Castro, J.L. Gonzalez-Velazquez, Effect of spinodal decomposition on the mechanical behavior of Fe–Cr alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 2910–2914. doi:10.1016/j.msea.2010.01.020.
- [79] A.J. Ardell, Precipitation hardening, *Metall. Trans. A.* 16 (1985) 2131–2165. doi:10.1007/BF02670416.
- [80] Déformation plastique et dislocations - 3.4 [Deuns], (n.d.). <http://deuns.chez.com/sciences/matiere/disloc34.html> (accessed August 1, 2018).

- [81] E. Orowan, Zur Kristallplastizität. III, Z. Für Phys. 89 (1934) 634–659. doi:10.1007/BF01341480.
- [82] A.K. Seeger, On the theory of radiation damage and radiation hardening, Proc 2nd UN Int Conf Peac. Uses At. Energy. 6 (1959).
- [83] D.J. Bacon, U.F. Kocks, R.O. Scattergood, The effect of dislocation self-interaction on the orowan stress, Philos. Mag. 28 (1973) 1241–1263. doi:10.1080/14786437308227997.
- [84] G. Monnet, Multiscale modeling of precipitation hardening: Application to the Fe–Cr alloys, Acta Mater. 95 (2015) 302–311. doi:10.1016/j.actamat.2015.05.043.
- [85] S. Queyreau, G. Monnet, B. Devincre, Orowan strengthening and forest hardening superposition examined by dislocation dynamics simulations, Acta Mater. 58 (2010) 5586–5595. doi:10.1016/j.actamat.2010.06.028.
- [86] G. Ghosh, G.B. Olson, The isotropic shear modulus of multicomponent Fe-base solid solutions, Acta Mater. 50 (2002) 2655–2675. doi:10.1016/S1359-6454(02)00096-4.
- [87] F. Bergner, C. Pareige, M. Hernández-Mayoral, L. Malerba, C. Heintze, Application of a three-feature dispersed-barrier hardening model to neutron-irradiated Fe–Cr model alloys, J. Nucl. Mater. 448 (2014) 96–102. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.01.024.
- [88] E.J. Pavlina, C.J.V. Tyne, Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels, J. Mater. Eng. Perform. 17 (2008) 888–893. doi:10.1007/s11665-008-9225-5.
- [89] D. Hull, D.J. Bacon, Introduction to dislocations, 5<sup>ème</sup>, 2011.
- [90] R.E. Stoller, S.J. Zinkle, On the relationship between uniaxial yield strength and resolved shear stress in polycrystalline materials, J. Nucl. Mater. 283 (2000) 349–352. doi:10.1016/S0022-3115(00)00378-0.
- [91] J.M. Rosenberg, H.R. Piehler, Calculation of the Taylor factor and lattice rotations for bcc metals deforming by pencil glide, Metall. Trans. 2 (1971) 257–259. doi:10.1007/BF02662666.



## Chapitre 2 : Techniques d'analyses

Ce chapitre présente les techniques expérimentales employées durant cette thèse pour caractériser les aciers duplex, à savoir principalement la sonde atomique tomographique 3D et la micro dureté Vickers.

La sonde atomique tomographique est une technique employée en science des matériaux couramment [1–4] et de plus en plus dans des sciences comme la géologie [5,6]. Cette technique permet d'analyser la matière de façon quantitative jusqu'à l'échelle de l'atome. Elle permet d'une part d'avoir la répartition spatiale des atomes et également leur nature chimique permettant ainsi d'avoir un volume 3D à l'échelle nanométrique de l'échantillon. Dans le cas des aciers duplex de cette étude, cette technique permet l'analyse à la fois de la décomposition spinodale (fluctuation spatiale et composition) et des particules nanométriques de phase G (composition et répartition spatiale). Elle ne permet pas d'obtenir la structure cristallographique des particules. D'autres techniques permettent l'étude des transformations de phase de la ferrite. La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) permet de suivre la cinétique de la décomposition spinodale [7,8] mais ne permet pas des mesures directes de composition de chaque phase et ne permet pas de distinguer la phase G de la décomposition spinodale. La microscopie électronique en transmission (MET) était considérée comme un technique ne permettant pas de faire la distinction entre les zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  à cause de la trop faible modulation de contraste en début de cinétique [9]. Des études récentes [10,11] ont néanmoins permis par des cartographies EELS de caractériser la distribution spatiale de la décomposition même en début de cinétique mais n'ont pas permis la mesure de la fluctuation de composition de façon précise [10,11] contrairement à la sonde atomique. De plus, il est également difficile d'identifier les particules de phase G en début de cinétique (rayon des particules  $< 1.5$  nm) surtout dans le cas où la densité est faible. Il est également difficile de mesurer la composition à cœur des particules sans être influencé par la matrice (excepté avec une préparation spécifique). La microscopie électronique à transmission permet d'avoir la structure cristallographique et la répartition spatiale des particules de phase G lorsque celle-ci sont développées [12–15]. La sonde atomique apparaît comme la technique adaptée aux transformations de phase de la ferrite. Pour caractériser les phases en sonde atomique un traitement de données est nécessaire, celui-ci est décrit dans ce chapitre.

Les îlots de ferrite étant petits ( $< 50$   $\mu\text{m}$ ) et dans une structure duplex, peu d'essais mécaniques permettent de suivre l'évolution des propriétés mécaniques de cette phase seule. La résilience donne en effet une information globale sur l'évolution de la microstructure [16,17], de même pour les essais de traction [16]. Pour ces raisons, un moyen simple d'obtenir une évolution des propriétés mécaniques de la ferrite est l'essai de microdureté. La technique est présentée dans la suite de ce chapitre.

Le sommaire de ce chapitre est détaillé ci-dessous :

|      |  |    |
|------|--|----|
| I.   | Sonde atomique 3D .....  | 61 |
| 1.   | Principe .....   | 61 |
| 2.   | Reconstruction .....   | 65 |
| 3.   | Résolution spatiale et en masse .....                                  | 69 |
| 4.   | Mesure de composition : recouvrement isotopique et bruit de fond ..... | 71 |
| 5.   | Artéfacts.....   | 72 |
| II.  | Traitement des données.....  | 76 |
| 1.   | Identification des phases par Iso Position.....                        | 76 |
| 2.   | Caractérisation de la décomposition spinodale de la ferrite .....      | 78 |
| 3.   | Caractérisation de la phase G .....                                    | 83 |
| 4.   | Traitement statistique .....   | 88 |
| III. | Microdureté Vickers .....  | 89 |
| IV.  | Bibliographie .....  | 91 |

## I. Sonde atomique 3D

### 1. Principe

La sonde atomique combine un spectromètre de masse à temps de vol avec un détecteur sensible à la position permettant ainsi d'obtenir un volume 3D nanométrique de composition connue d'une pointe d'un matériau. C'est une technique expérimentale (Figure 26) qui consiste à évaporer un à un les atomes d'une pointe par évaporation et ionisation par effet de champ dans une enceinte sous ultra vide ( $P=10^{-8}$  Pa). L'échantillon est refroidi à une température comprise entre 30 et 80 K afin de limiter l'agitation thermique.

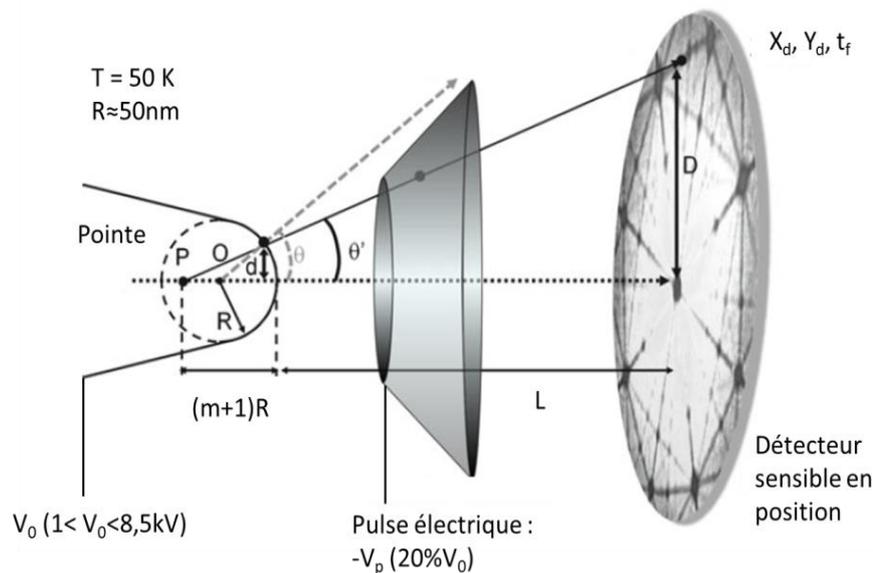


Figure 26 : Schéma de la sonde atomique tomographique à électrode locale [4].

Pour permettre l'ionisation et l'évaporation par effet de champ des atomes, un champ électrique,  $E$ , très intense de l'ordre de  $10^{10} \text{Vm}^{-1}$  est appliqué à la surface de la pointe. Le champ électrique est obtenu par le couplage d'un potentiel  $V$  de 2 à 8 kV et d'un échantillon sous forme de pointe de faible rayon de courbure  $R$  de 20 à 100 nm (voir préparation des échantillons Annexe 1). Le champ s'exprime de la façon suivante :

$$E = \frac{V}{k.R} \quad (35)$$

où  $k$  représente le facteur de forme ou le facteur de champ dont la valeur est de 1 pour une sphère et entre 3 et 8 pour une pointe.

Avec cette équation on remarque que plus le rayon de courbure de la pointe est faible, plus le champ électrique sera intense pour un même potentiel appliqué. L'évaporation est contrôlée

par des impulsions. Ces impulsions sont soit électriques, on parle alors de sonde électrique, ou laser, on parle alors de sonde laser. Dans le cadre de cette thèse seule la sonde électrique, LEAP 4000HR (Local Electrode Atom Probe), a été utilisée car les aciers duplex sont bons conducteurs. La tension continue,  $V_0$ , est appliquée à la pointe et représente l'anode. L'impulsion de tension,  $V_p$  ( $V_p < 0$ ), est appliquée à une électrode locale, décrite par la suite, (cathode locale) située entre 10 et 40 micromètres en avant de l'échantillon. Cette impulsion vaut 20 % de  $V_0$  et est appliquée à une fréquence de 200 kHz. Elle dure quelques nanosecondes (0.5-5 ns). Le champ total appliqué sur la pointe en fonction des deux contributions du potentiel est donc :

$$E = \frac{V_0 + V_p}{k.R} \quad (36)$$

Lorsque le champ électrique,  $E$ , est supérieur ou égal au champ d'évaporation des atomes de l'échantillon, les atomes de la surface de la pointe vont s'ioniser et s'évaporer. La nature des ions est ensuite déterminée grâce à la spectrométrie de masse à temps de vol. Les ions évaporés vont ensuite suivre les lignes de champ électrostatique jusqu'au détecteur. Le temps de vol correspond au temps nécessaire à l'ion pour parcourir la distance entre la pointe et le détecteur. Lorsque l'impulsion est appliquée, la fenêtre de mesure de temps de vol est ouverte. Ceci constitue le temps initial ( $t_i = 0$ ). Lorsque l'ion impacte le détecteur, la mesure du temps d'impact  $t_f$  est effectuée. Par ailleurs, il faut prendre en compte un temps mort (offset) entre l'ouverture de la fenêtre de mesure du temps de vol et l'application sur la pointe du pulse de l'évaporation. Le temps de vol est alors défini par  $t_v = t_f - t_0$ .

La nature de l'ion est donnée par l'équation (37) qui est obtenue en considérant la transformation complète de l'énergie potentielle de l'ion en énergie cinétique. On suppose également que l'ion acquière son énergie dans un temps négligeable par rapport au temps de vol et que la vitesse de l'ion est nulle lorsqu'il quitte la pointe.

$$\frac{1}{2}Mv^2 = neV \quad (37)$$

$$\frac{M}{n} = 2eV \left(\frac{t_v}{L}\right)^2 = 2eV \left(\frac{t_f - t_0}{L}\right)^2 \quad (38)$$

avec :  $M$ , la masse de l'ion en u.m.a,  $n$  l'état de charge de l'ion compris entre 1 et 3 selon la post ionisation [4,18],  $L$  la distance pointe/détecteur,  $v$  la vitesse de l'ion et  $V$  le potentiel électrique.

Ce potentiel est augmenté avec le temps d'analyse au fur et à mesure que le rayon de courbure de la pointe augmente pour garder le champ électrique constant. Ainsi à l'aide de l'équation

(38) et en sommant tous les signaux reçus sur le détecteur, il est possible d'obtenir un spectre de masse (Figure 27) des échantillons analysés et ainsi de mesurer leur composition.

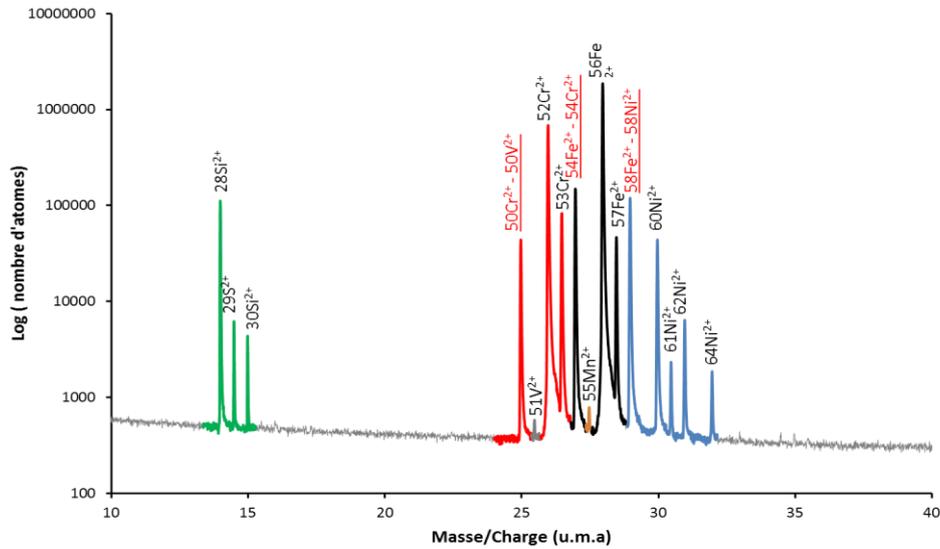


Figure 27 : Exemple de spectre de masse obtenu lors d'une analyse de la ferrite d'un alliage modèle Fe-21Cr-10Ni-Si vieilli 5 000 h à 400 °C avec les pics identifiés. Certains pics sont associés à deux espèces (soulignés en rouge) en raison des recouvrements isotopiques.

Pour connaître la position initiale de l'ion dans le volume de la pointe, la reconstruction est rendue possible par l'utilisation d'un détecteur sensible à la position. Le détecteur DLD (Delay Line Detector) utilisé sur le LEAP 4000HR [19,20] est constitué de deux galettes de microcanaux amplifiant le signal et de deux lignes à retard constituées de deux bobinages croisés de fils de cuivre. Le principe est le suivant : lorsqu'un ion frappe les galettes de microcanaux, il crée une cascade d'électrons (amplification du signal) qui va être détectée par les bobinages du détecteur. Le signal électrique se propage alors dans chaque fil des deux bobines (Figure 28). En enregistrant les différences de temps de propagation du courant électrique entre les extrémités des lignes à retard (2 par ligne), on peut déterminer avec précision la position de l'impact selon les formules suivantes :

$$Y_D = L_y \frac{t_{y_1} - t_{y_2}}{2T_{p_y}} \quad (39)$$

$$X_D = L_x \frac{t_{x_1} - t_{x_2}}{2T_{p_x}} \quad (40)$$

où  $L_X$  et  $L_Y$  sont les longueurs de ligne respectivement en X et en Y,  $T_{p_x}$  et  $T_{p_y}$  sont les temps de propagation respectivement en X et en Y et  $t_{x_i}$  et  $t_{y_i}$  sont les temps de détection de l'impact aux extrémités  $x_i$  ou  $y_i$  du détecteur.

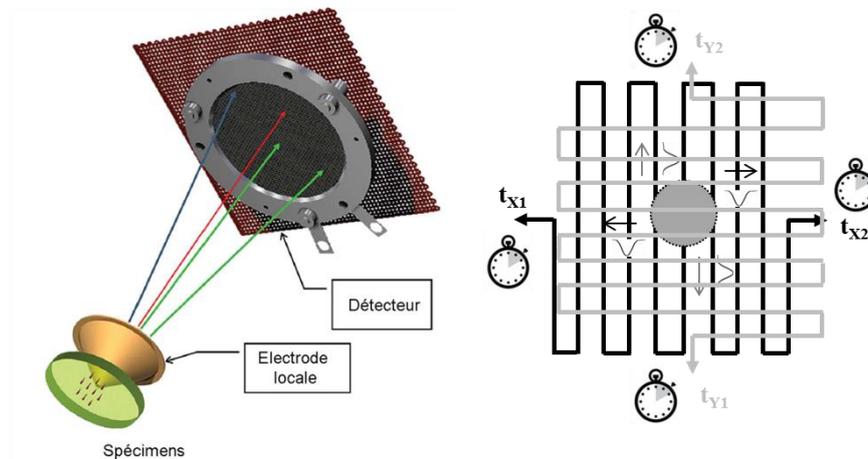
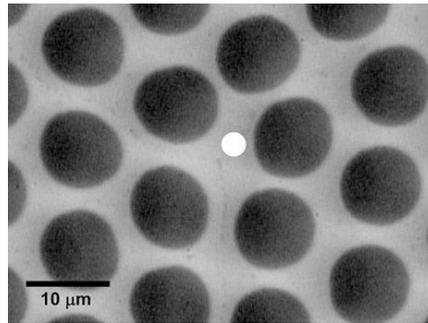


Figure 28 : Schéma de principe du détecteur DLD.[18]

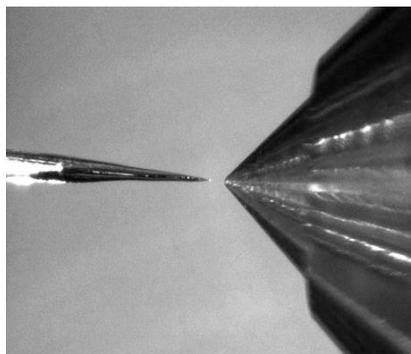
Si deux évènements (impacts de deux ions) sont détectés en même temps, deux cas de figure se présentent : les deux évènements sont suffisamment éloignés spatialement pour être résolus ou les deux évènements sont proches et donc le détecteur détecte un impact moyen. Dans ce dernier cas il perd l'information des deux ions. Pour éviter au maximum ce cas de figure, le flux d'évaporation choisi est faible ( $\approx 1$  atome tous les 500-1000 pulses) et dans le cas de la sonde LEAP, une ligne de retard supplémentaire est implantée pour améliorer la résolution de ce genre d'évènement. A partir de 5 évènements « simultanés » le logiciel ignore simplement les évènements [20].

Comme beaucoup de techniques, la sonde atomique possède un rendement et donc une perte d'information. Le rendement de détection théorique correspond à la surface ouverte des galettes de microcanaux, Figure 29, (de 60 % à 80 % selon les sondes, 60 % sur la sonde utilisée dans cette thèse). Dans le cas de la sonde LEAP 4000HR, un réflectron, décrit par la suite, possède également deux grilles supplémentaires, une à l'entrée et une à la sortie, lesquelles diminuent le rendement selon leur transparence aux ions. Le rendement est de 36 % pour la sonde LEAP 4000HR mais cela n'affecte pas la composition car ce rendement est indépendant de la nature de l'ion, seul le nombre total d'atomes reçus est affecté.



**Figure 29 : Image en microscope à balayage d'une galette de microcanaux. En noir, les zones où l'impact de l'ion va entraîner l'amplification du signal, en gris les zones pleines où l'impact ne sera pas détecté. [20]**

L'un des avantages de la sonde LEAP est son électrode locale qui est positionnée devant la pointe à analyser, Figure 30. L'électrode locale est une cathode qui permet d'appliquer l'impulsion électrique,  $-V_p$ . Du fait de la proximité de cette électrode par rapport à l'apex de la pointe, le champ électrique induit par l'impulsion est plus localisé et confiné. Par ce confinement, le facteur de champ  $k$  est divisé par deux par rapport à une sonde sans électrode locale. Le potentiel électrique à appliquer pour évaporer les ions, équation (36), sera donc deux fois moins important permettant ainsi d'avoir une capacité d'analyse plus grande et donc un volume analysé plus grand (plusieurs millions à dizaines de millions d'atomes). L'autre intérêt est de pouvoir analyser des coupons, dispositif avec 36 prépointes (Annexe 1) sans évaporer l'ensemble des pointes. Le champ électrique étant beaucoup plus local, seule la pointe devant l'ouverture de l'électrode locale s'évaporerait. L'utilisation de coupons permet de réduire le temps de préparation des pointes et de manipulation des échantillons dans la sonde.



**Figure 30 : Alignement d'une pointe de sonde atomique devant une électrode locale. L'électrode locale a un diamètre de 40  $\mu\text{m}$  [20]**

## **2. Reconstruction**

Une fois la position  $(X, Y)$  d'un atome sur le détecteur connue, sa position à la surface de la pointe est calculée. Pour cela un calcul de projection inverse est effectué, nécessitant de connaître le grandissement  $G$ . Le grandissement est défini par la formule suivante :

$$G = \frac{L}{(m+1)R} \quad (41)$$

avec : L la distance échantillon/détecteur, m le paramètre de projection défini par  $OP=mR$  (Figure 26).  $(m+1)$  est définie comme le facteur de compression.

On parle de projection stéréographique lorsque  $m=1$ . Dans le cas des analyses effectuées dans ce travail, il s'agit d'une projection quasi-stéréographique avec  $m = 0.55$ . Le rayon de courbure de la pointe, R, n'étant pas connu, il est déterminé à partir du potentiel, V, appliqué à l'échantillon par la relation  $R = \frac{V}{kE}$ .

Le grandissement ainsi obtenu permet de calculer la position  $(x,y)$  de l'atome dans le référentiel de la pointe grâce au protocole de Bas et al. [21] avec les relations suivantes :

$$x = \frac{X_D}{G} = \frac{X_D(m+1)V}{(E.k)L} \quad (42)$$

$$y = \frac{Y_D}{G} = \frac{Y_D(m+1)V}{(E.k)L} \quad (43)$$

avec  $X_D$  et  $Y_D$ , position de l'impact de l'ion sur le détecteur.

La profondeur  $z_{ion}^{(i+1)}$  de l'ion est déduite de la séquence d'évaporation c'est-à-dire de la profondeur  $z_{ion}^{(i)}$  de l'ion précédent et est incrémentée de  $dz$  :

$$z_{ion}^{(i+1)} = z_{ion}^{(i)} + dz \quad (44)$$

Les différents protocoles de reconstruction [21–24] proposent plusieurs expressions de  $dz$ . Dans le cas du protocole de Bas et al. [21] l'incrément en profondeur est donné par l'expression suivante :

$$dz = \frac{V_{at}L^2(Ek)^2}{QS_d(m+1)^2V^2} \quad (45)$$

où  $V_{at}$  est le volume atomique moyen ( $11.7 \text{ \AA}^3$  dans le cas des alliages de fer), Q, le rendement de détection et  $S_d$ , la surface du détecteur. Une fois la position connue, un terme de correction  $dz'$  lié à la courbure de la pointe est ajouté :  $dz' = R_i(1 - \sqrt{1 - \frac{x_i^2 + y_i^2}{R_i^2}})$ .

La position  $z$  d'un ion  $i$  est déterminée par :

$$z_i = \left( \sum_1^i dz \right) + dz' \quad (46)$$

En connaissant les 3 dimensions, il est alors possible de reconstruire le volume de l'échantillon, atome par atome. La reconstruction dépend des variables  $(m+1)$  et  $k$  calculées à partir des autres variables mesurées ( $E, V, L, Q$ ). Il est donc nécessaire de les déterminer correctement. Une modification de paramètres change radicalement la distribution des atomes et donc la forme du volume reconstruit. La Figure 31 montre la variation de la forme du volume en fonction de la variation des paramètres,  $(m+1)$  et  $k$ , choisis.

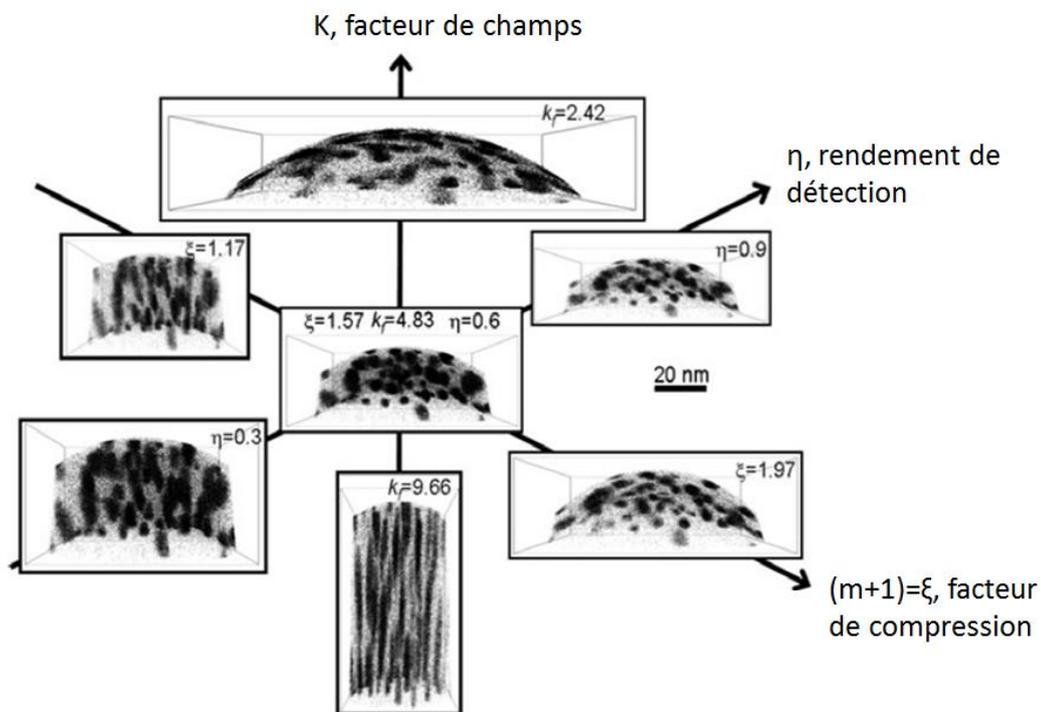


Figure 31 : Distribution d'atomes d'argent dans un alliage Al-5.6Ag-0.84Cu (at. %). Chaque volume reconstruit est obtenu en changeant la valeur d'un paramètre de reconstruction. [4]

La valeur  $(m+1)$  est déduite de la position des pôles cristallins qui apparaissent dans les volumes de sonde. Elle peut être obtenue à partir de la mesure de l'angle entre les pôles cristallographiques observés sur le détecteur,  $\theta_{obs}$  (Figure 32). L'image étant compressée,  $\theta_{obs}$  est plus petit d'un facteur  $1/(m+1)$  que l'angle cristallographique théorique entre deux directions cristallines,  $\theta_{crystal}$ .

$$m + 1 \approx \frac{\theta_{crystal}}{\theta_{obs}} \quad (47)$$

Pour faire cette mesure il est donc nécessaire d'obtenir plusieurs pôles cristallographiques sur le détecteur. L'angle  $\theta_{obs}$  est déduit de D, la distance entre les deux centres des pôles observés sur le détecteur et de  $L_{ed}$  la distance équivalente pointe/détecteur. La relation devient ainsi :

$$m + 1 \approx \frac{\theta_{crystal}}{\tan^{-1}\left(\frac{D}{L_{eq}}\right)} \quad (48)$$

avec  $L_{eq}=4.95$  cm dans notre cas et dans le cas d'une maille cubique centrée :

$$\cos \theta_{crystal} = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (49)$$

avec h,k et l, indices de Miller de la famille de plans considérée.

Dans cette thèse, un seul pôle était identifiable sur le détecteur dans le cas de l'analyse de la ferrite des aciers, la mesure de D était donc impossible. Pour obtenir le facteur de compression, (m+1) le plus proche de la réalité, il a été choisi de prendre la valeur obtenue sur des alliages modèles ferritiques Fe-Cr de même concentration en chrome que la ferrite des aciers duplex sur la même sonde atomique. La valeur obtenue et utilisée pour reconstruire les volumes de ferrite des aciers duplex est de 1.55.

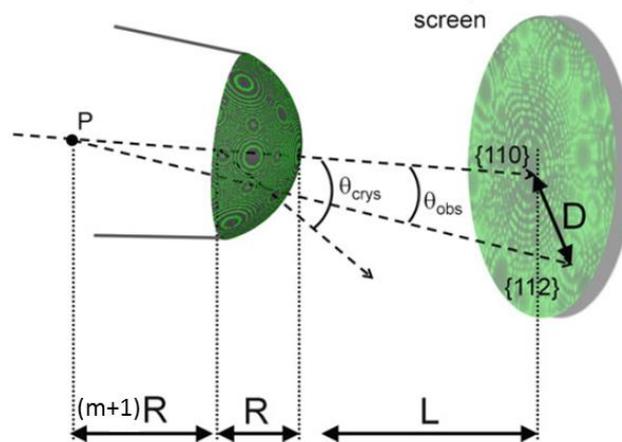


Figure 32 : Vue schématique de la projection quasi-stéréographique de la surface d'une pointe.[4]

La valeur de k pour la reconstruction est déterminée à partir de la distance interplan  $d_{hkl}$  correspondant à la direction cristallographique observée dans le volume. Les analyses effectuées présentent généralement un des deux pôles facilement identifiables, le pôle {110} et/ou {002}. Ces pôles sont caractérisés par un enrichissement en chrome et un appauvrissement en fer. La valeur de k est ajustée de sorte à obtenir le bon espacement, soit 2.02Å et 1.43Å pour les pôles {110} et {002} respectivement. Dans le cas des analyses des aciers duplex en sonde, k varie entre 3.6 et 5 avec m+1=1.55.

Le volume total analysé est calculé selon la formule suivante,

$$V_{total} = \frac{N_{at} \times V_{at}}{Q} \quad (50)$$

avec  $N_{at}$ , le nombre d'atomes détectés,  $V_{at}$  le volume atomique, (11.7 Å dans le cas des aciers duplex ) et Q le rendement de détection (36 %).

Le Tableau 4 résume l'ensemble des paramètres utilisés pour les analyses des échantillons en sonde atomique et pour la reconstruction des volumes obtenus.

**Tableau 4 : Résumé des paramètres de sonde atomique et de reconstruction utilisés pour les analyses des aciers duplex**

| Paramètres                       | Valeurs                 |
|----------------------------------|-------------------------|
| Fraction de pulse (%)            | 20                      |
| Fréquence d'impulsion (kHz)      | 200                     |
| Taux de détection (at/impulsion) | 0.001 - 0.005           |
| Température (K)                  | 50                      |
| Pression (Pa)                    | $10^{-10}$ - $10^{-11}$ |
| Rendement (%)                    | 36                      |
| m+1                              | 1.55                    |
| k                                | Entre 3.6 et 5          |

La sonde atomique tomographique a des limitations et dans certains cas des artéfacts peuvent apparaître. Ces limitations et artéfacts sont décrits par la suite.

### 3. Résolution spatiale et en masse

#### *a) Résolution spatiale*

Deux types de résolution spatiale sont à distinguer en sonde atomique : la résolution latérale et la résolution en profondeur. La résolution spatiale en profondeur est très performante. Elle est de l'ordre de la distance interréticulaire en raison du fait que le champ électrique ne pénètre que sur une couche atomique dans le cas d'un matériau conducteur. Ce phénomène permet l'évaporation couche atomique par couche atomique de la pointe.

La résolution latérale est moins performante (0.85 nm pour la sonde LEAP HR) du fait notamment d'aberrations de trajectoires lors de l'évaporation des ions de la surface de la pointe et de la présence du réflectron. En effet, la trajectoire des ions est influencée par l'agitation thermique, par la possible coévaporation d'un atome voisin ou par l'environnement électrostatique local lié au voisinage de l'ion qui s'évapore. D'autres paramètres jouent : la grille en entrée du réflectron, surtout s'il est en grand angle, ou encore le protocole de reconstruction.

### *b) Résolution en masse*

La résolution en masse est la capacité de la sonde à séparer deux pics voisins sur le spectre de masse. Cette résolution est définie par le ratio entre le rapport de masse sur charge et la largeur du pic à 50 %, 10 % ou 1 % de sa hauteur,  $\Delta M_{x\%}$ . Plus ce rapport est élevé, plus la résolution en masse est importante.

L'altération de la résolution en masse est liée au déficit en énergie des ions. L'énergie de l'ion, lors de son évaporation, est liée à la valeur du champ électrique auquel il s'évapore. Or, tous les atomes ne s'évaporent pas au sommet de l'impulsion électrique. En d'autres termes, tous les atomes n'acquièrent pas l'énergie potentielle maximale. Ceci entraîne donc que certains atomes présentent un déficit en énergie. Le temps de vol de ces atomes sera donc plus long que celui des atomes de même masse ayant une énergie maximale. Ils se verront associé un rapport masse sur charge supérieur. Ce phénomène induit un élargissement des pics sur le spectre de masse. Pour compenser ce déficit en énergie, un réflectron [25–27] est couramment utilisé. Ce dispositif, semblable à un miroir électrostatique augmente la distance de parcours des ions les plus énergétiques par rapport à ceux évaporés à plus bas potentiel. Ainsi, l'ensemble des ions de même nature ont un temps de vol identique en sortie de réflectron et donc un rapport ( $\frac{m}{n}$ ) identique. De plus l'ajout du réflectron permet d'augmenter la distance de vol L, dans le cas de la sonde LEAP L=35 cm, augmentant ainsi une nouvelle fois la résolution en masse. L'ajout d'un réflectron réduit ainsi l'élargissement des pics, Figure 33. La sonde LEAP utilisant cette technologie est compensée en énergie et est nommée « HR » pour High Resolution. Sa résolution en masse est déterminée sur le pic 28(Fe<sup>2+</sup>) u.m.a vaut :

$$\frac{M}{\Delta M_{50\%}} = 932; \frac{M}{\Delta M_{10\%}} = 559; \frac{M}{\Delta M_{1\%}} = 280 \quad (51)$$

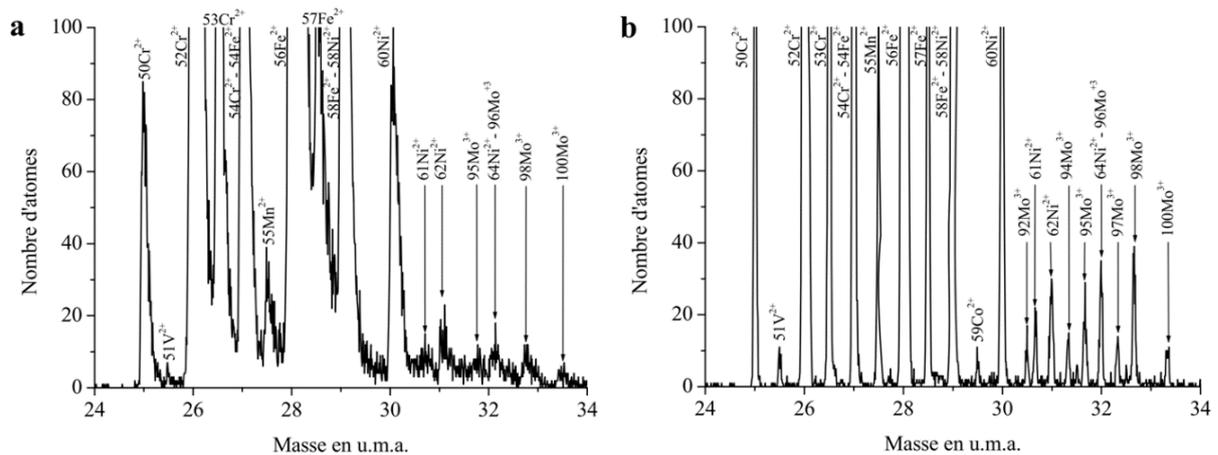


Figure 33 : Spectre de masse obtenu après analyse d'un acier inoxydable austéno-ferritique avec une sonde atomique (a) sans réflecteur et (b) avec réflecteur [28]

#### 4. Mesure de composition : recouvrement isotopique et bruit de fond

##### a) *Le recouvrement isotopique*

Dans les aciers duplex, plusieurs éléments différents ont des isotopes avec des rapports  $\frac{m}{n}$  identiques. Ce recouvrement isotopique, dont des exemples sont donnés Figure 27 et Figure 33 avec les ions  $54\text{Fe}^{2+}$  et  $54\text{Cr}^{2+}$  et les ions  $58\text{Fe}^{2+}/58\text{Ni}^{2+}$ , est à prendre en compte pour calculer correctement les compositions. Pour corriger ce recouvrement isotopique, il faut déterminer la proportion de chaque élément dans le pic grâce à l'abondance naturelle des isotopes qui est connue. Par exemple dans le cas du pic à 27 u.m.a le nombre d'atomes de fer est donné par :

$$N_{Fe}^{27} = \frac{5.8 \times N_{Fe}^{28+28.5}}{93.9} \quad (52)$$

avec :  $N_{Fe}^{28+28.5}$  le nombre d'atomes contenus dans les pics 28 et 28.5 ; 5.8 correspond à la valeur de l'abondance naturelle de l'isotope  $54\text{Fe}^{2+}$  détecté à 27 u.m.a et 93.9 à l'abondance naturelle des isotopes  $56\text{Fe}^{2+}$  plus  $57\text{Fe}^{2+}$  détectés à 28 et 28.5 u.m.a respectivement.

Le nombre d'atomes de chrome est ensuite calculé en soustrayant le nombre d'atomes de l'isotope  $54\text{Fe}^{2+}$  au nombre total d'atomes contenus dans le pic 27 u.m.a. Cette correction de composition est réalisée pour chaque analyse et pour chaque pic présentant un recouvrement isotopique.

### *b) Bruit de fond*

Le bruit de fond influence également la mesure de la composition des échantillons. Il y a deux types de bruit de fond : le bruit de fond corrélé provoqué par des multiples réflexions et le bruit de fond de blanc lié à l'ionisation aléatoire d'atomes de gaz de l'enceinte. Dans la sonde LEAP le bruit de fond varie entre 30 et 60 ppm/nsec. Pour les mesures de composition, le bruit de fond est systématiquement retiré par deux méthodes :

- Par le calcul de la valeur moyenne du bruit de fond tout le long du spectre. Le bruit de fond est plus important pour les faibles valeurs du rapport masse sur charge et diminue vers les hautes valeurs du rapport masse sur charge. Tous les atomes en dessous de la courbe quasi linéaire du bruit de fond sont soustraits ;
- Par le calcul du bruit de fond devant chaque pic identifié puis la soustraction du nombre d'ions détectés liés au bruit de fond sur le nombre d'atomes total des pics.

## 5. Artéfacts

### *a) Evaporation préférentielle*

Afin de ne pas introduire de biais sur les compositions, il faut s'assurer que les conditions d'analyse n'engendrent pas de perte sélective d'éléments chimiques par évaporation préférentielle. L'évaporation préférentielle est l'évaporation d'une espèce A, de champ d'évaporation plus faible que l'espèce B, au potentiel continu (Figure 34) alors que l'espèce B s'évapore sur l'impulsion. Une partie des atomes A ne sera donc pas détectée, biaisant ainsi la composition mesurée. Cela pourrait être le cas du chrome qui s'évapore à plus bas champ ( $29 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ ) que celui du fer ( $33 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ ). Pour éviter ce phénomène, il est possible de jouer sur la température et la hauteur d'impulsion. En augmentant la fraction d'impulsion, le potentiel continu sera plus faible diminuant/supprimant ainsi l'évaporation de l'espèce à bas champ en dehors de l'impulsion. Il est possible aussi de jouer sur la température d'analyse. Comme montré sur la Figure 34, l'écart de champ d'évaporation entre les espèces diminue quand la température baisse. Dans notre cas, les analyses en sonde sont faites à basse température (50 K) avec une impulsion égale à 20 % de  $V_0$  (potentiel continu).

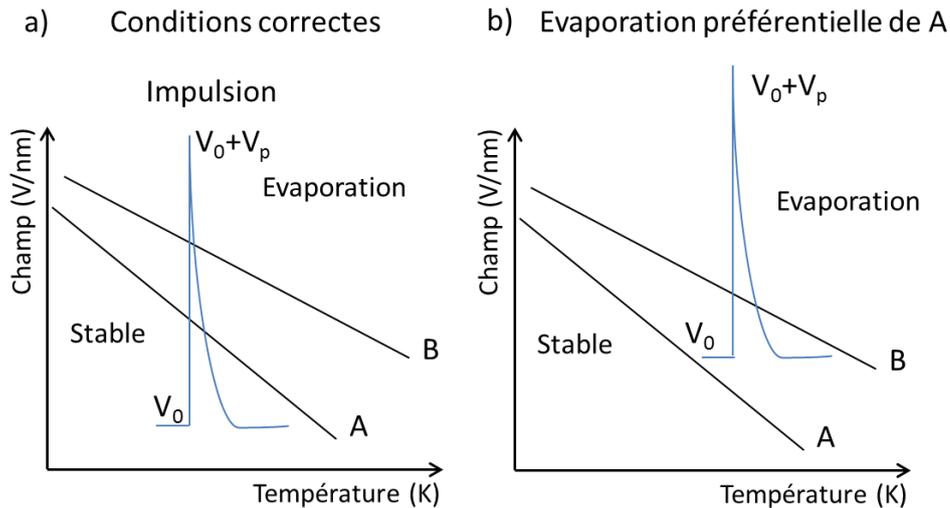
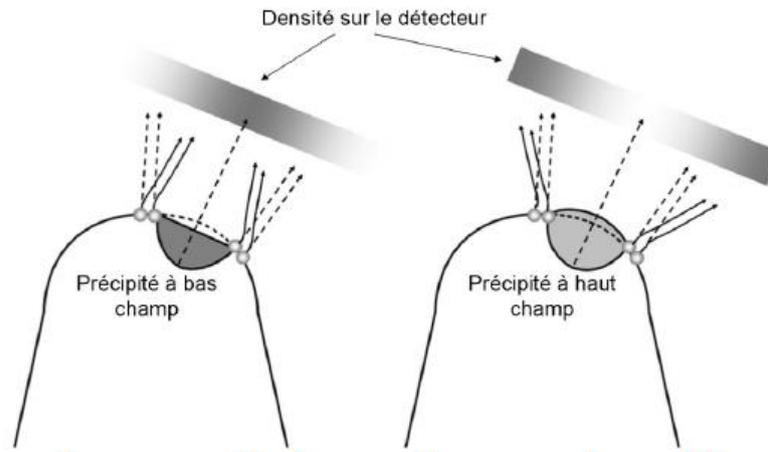


Figure 34 : Influence du champ électrique et de la température sur l'évaporation de deux espèces A et B. (a) Les atomes A et B sont évaporés sur l'impulsion (condition d'analyse correcte). (b) L'espèce A est évaporée au potentiel continu, elle ne sera pas détectée (évaporation préférentielle de A).

### b) Effet de loupe ou de grandissement local

Le champ d'évaporation est dépendant des phases en présence. La matrice et les précipités d'un alliage peuvent posséder un champ d'évaporation différent. Dans le cas d'un précipité avec un haut champ d'évaporation par rapport à la matrice, le rayon de courbure de la pointe va être localement plus petit, les trajectoires des ions vont être défocalisées et une sousdensité d'impacts sera détectée (sur le détecteur). Inversement, dans le cas d'un précipité à bas champ par rapport à la matrice, localement le rayon de courbure sera plus grand. Les trajectoires des ions vont être focalisées et entraîner une surdensité sur le détecteur. La Figure 35 illustre ces effets, nommés effet loupe ou grandissement local. L'effet loupe modifie les dimensions des précipités dans le plan X et Y (plan du détecteur).



**Figure 35 : Schéma montrant les aberrations de trajectoires dues à la différence de champ d'évaporation entre un précipité et la matrice. Les traits en pointillés symbolisent les trajectoires non biaisées des ions et les traits pleins symbolisent les trajectoires réelles des ions.[29]**

Dans le cas des aciers duplex, en comparant l'évolution de la densité des atomes en fonction de la distance, Figure 36 et Figure 37, on constate que la densité d'atomes dans les zones correspondant aux particules de phase G dépend de la composition des particules.

A 350 °C, Figure 36, un très léger effet de loupe, s'il existe, est observé. Les précipités ne sont donc pas ou peu déformés lors de la reconstruction 3D.

A 400 °C, Figure 37, les précipités apparaissent comme des précipités à haut champ (forte diminution de la densité atomique), ce qui va entraîner un élargissement dans le plan X et Y perpendiculaire à la direction Z d'évaporation. La question de la mesure de taille de ces objets se pose donc. Cependant, après études en STEM (Scanning Transmission Electronic Microscope) de la taille des particules de phase G présentant un effet loupe, le rayon calculé selon le rayon de Guinier en sonde atomique, expliqué par la suite, est identique au rayon mesuré en STEM (Figure 38).

L'effet de loupe n'a donc pas d'incidence sur la mesure du rayon et ni sur la composition à cœur [30] dans le cas de particules de phase G aux interfaces  $\alpha$  et  $\alpha'$ .

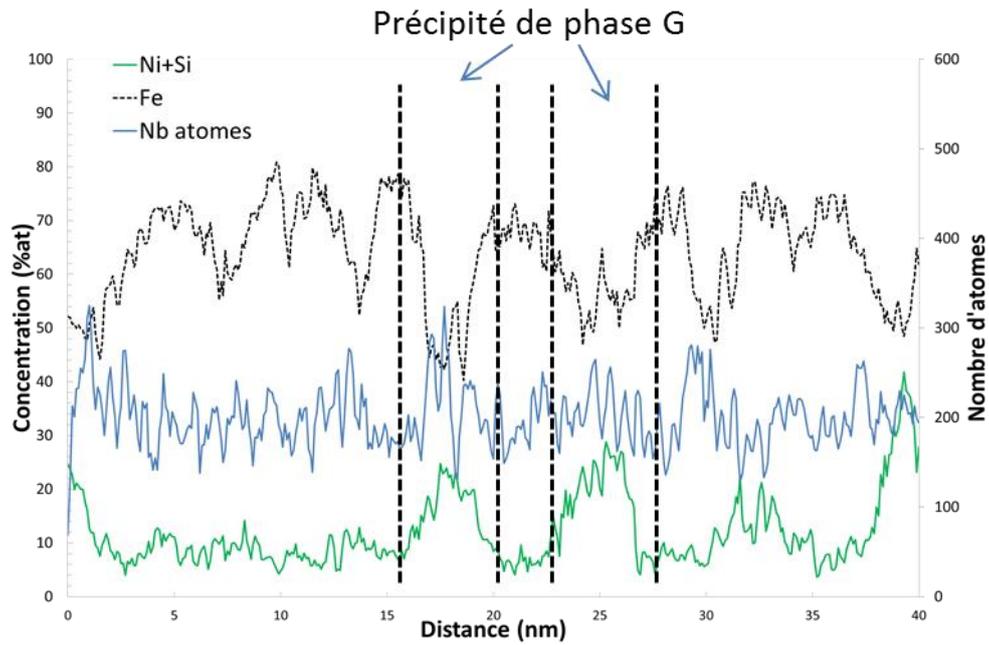


Figure 36 : Profil de concentration et du nombre d'atomes dans un acier duplex vieilli 30 000 h à 350 °C. Une légère variation du nombre d'atomes est observée au niveau des particules de phase G

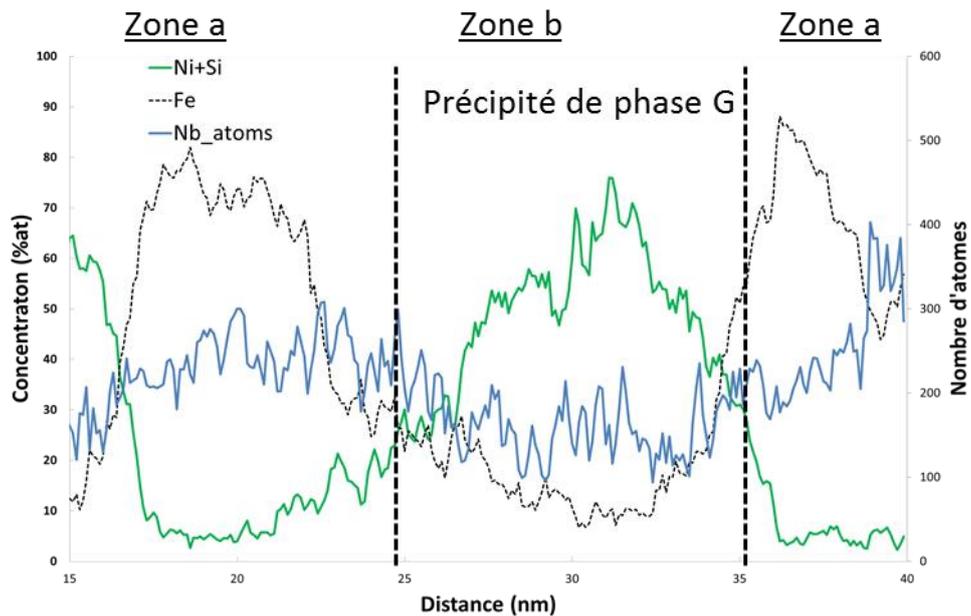


Figure 37 : Profil de concentration et du nombre d'atomes dans un acier duplex vieilli 30 000 h à 400 °C. La zone a représente une zone enrichie en fer, la phase  $\alpha$  et la zone b une zone où une grande variation du nombre d'atomes est observée au niveau du précipité de phase G. La sous densité atomique est une conséquence de l'effet de loupe

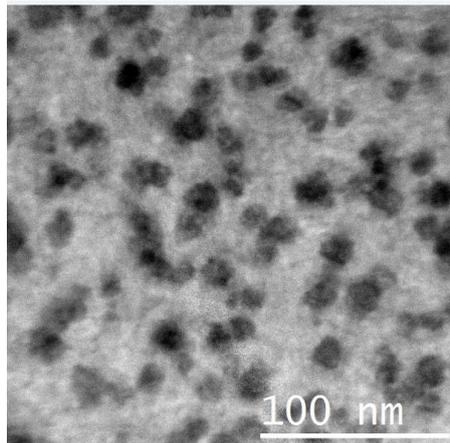


Figure 38 : Particule de phase G d'un acier duplex avec Mo vieilli 30 000h à 400°C. Microstructure obtenue en STEM LAADF. Le rayon moyen est, en STEM, de  $7.3 \pm 2.9$  nm et est estimé en sonde atomique égale à  $7.0 \pm 2.0$  nm

## II. Traitement des données

Dans ce paragraphe, toutes les méthodes utilisées pour caractériser les phases observées dans les volumes obtenus en sonde atomique vont être détaillées. Comme décrit précédemment deux informations sont accessibles en sonde, la composition chimique et la position des atomes permettant des mesures de composition et des mesures de taille.

### 1. Identification des phases par Iso Position

Pour pouvoir caractériser les précipités et la décomposition spinodale, il est nécessaire d'identifier ces zones dans le volume. La décomposition spinodale produit des zones  $\alpha$  (riches en fer) et des zones  $\alpha'$  (riches en chrome) dont les interfaces sont diffuses. La composition des phases va donc dépendre de la position à laquelle on place l'interface. Les zones  $\alpha'$  sont isolées selon une concentration seuil, pour isoler les régions les plus riches en Cr. De même, les précipités de phase G riches en Ni, Si et Mn vont être isolés à partir d'un seuil de concentration sur ces éléments. L'algorithme pour identifier les zones d'intérêt à partir d'un seuil de concentration se nomme l'Iso Position. Cette méthode est constituée de deux étapes décrites ci-dessous

- La première étape consiste à découper le volume d'analyse en cubes définissant ainsi notre grille de mesure de composition. Pour chaque cube, une composition moyenne est mesurée, Figure 39a et b. La taille des cubes choisie va influencer le nombre d'atomes total dans chaque cube et donc la précision de la valeur de composition moyenne. Dans notre cas, chaque cube de la grille mesure  $1 \times 1 \times 1$  nm<sup>3</sup>. Cette composition est représentative de la composition de l'environnement des atomes uniquement pour les atomes du centre du cube. Pour les autres atomes, la composition ainsi calculée ne reflète pas leur environnement proche qui dépend également de la

composition des cubes adjacents. Pour corriger ce point, un paramètre appelé « delocalization » est utilisé [18,31], Figure 39b et c. Chaque atome du volume se voit attribuer une concentration qui est la moyenne pondérée des concentrations des cubes adjacents. La pondération  $W_i$  associée à la concentration du cube  $i$  dépend de la distance  $D_i$  de l'atome par rapport au centre des cubes voisins (Figure 39c).  $W_i$  est obtenue à partir d'une fonction Gaussienne de délocalisation. A cette étape chaque atome se voit donc attribuer une concentration. L'utilisateur définit ensuite un seuil de composition  $C_{\min}$ , par exemple  $X_{Ni}+X_{Si}>20\%$ . Si l'atome répond au critère alors l'atome est considéré comme appartenant à un précipité.

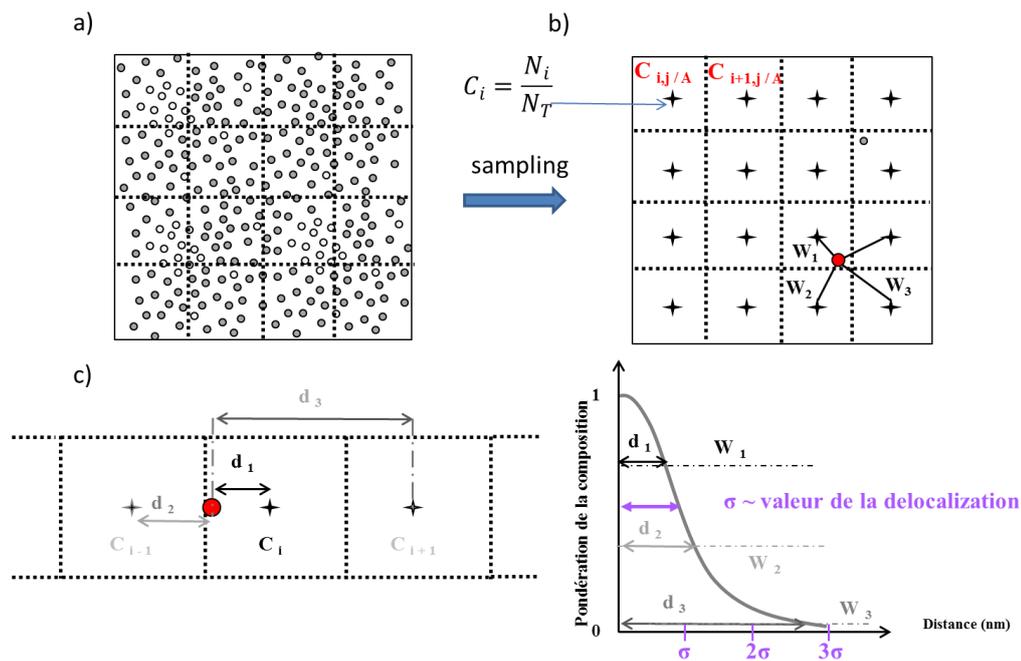


Figure 39 : (a) Découpe du volume d'analyse en grille. (b) Calcul de la concentration moyenne de chaque cube selon les atomes le constituant. (c) Fonction gaussienne de délocalisation. [18]

- Pour la seconde étape du traitement, seuls les atomes identifiés comme appartenant aux précipités sont pris en compte. Cette étape consiste à séparer les précipités entre eux. Pour cela deux paramètres sont définis : une distance de séparation  $D_{\max}$  et un nombre minimum d'atomes de soluté(s) sélectionnés,  $N_{\min}$  par précipité. Si deux atomes sont situés à une distance inférieure à  $D_{\max}$  alors ils sont considérés comme faisant partie du même précipité. Une fois les précipités reconnus, seuls les précipités ayant un nombre d'atomes minimum,  $N_{\min}$ , sont gardés. Les autres précipités ne répondant pas à ce critère sont considérés comme étant des atomes de matrice.

Cette méthode est donc très dépendante du seuil choisi à la première étape. Un seuil trop important conservera seulement les particules les plus enrichies au détriment des moins enrichies, la composition sera surévaluée. A l'inverse un seuil trop bas prendra en compte en

plus des précipités, les fluctuations de concentration statistiques de la matrice ou des interfaces et donc la composition sera sous-évaluée.

**Tableau 5 : Paramètres utilisés pour le maillage du volume d'atomes obtenu par sonde atomique**

|                     |        |
|---------------------|--------|
| Taille de la grille | 1 nm   |
| Délocalisation      | 0.5 nm |
| $D_{\max}$          | 0.2 nm |

## 2. Caractérisation de la décomposition spinodale de la ferrite

Comme vu dans le chapitre I, la décomposition spinodale dans les aciers duplex se traduit par la séparation du fer et du chrome en deux phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  avec des interfaces diffuses. Pour décrire son évolution, plusieurs paramètres sont utilisés : la longueur d'onde, l'amplitude de décomposition, le paramètre V et la composition des zones de  $\alpha$  et  $\alpha'$ .

### a) *Longueur d'onde de la décomposition spinodale*

Pour caractériser la décomposition spinodale, la longueur d'onde est calculée [29,32–35]. Plus cette longueur d'onde de décomposition moyenne est grande, plus la décomposition spinodale est avancée. La longueur d'onde représente la répartition spatiale de la décomposition, plus précisément la distance entre deux zones riches en chrome,  $\alpha'$ . La mesure de celle-ci est réalisée par un profil d'autocorrélation 1D [36] calculé à partir d'un profil de concentration du Cr. L'expression est de la forme :

$$R(k) = \frac{n}{n-k} \times \frac{\sum_{i=1}^{n-k} (C_i - C_0)(C_{i+k} - C_0)}{\sum_{i=1}^n (C_0 - C_i)^2} \quad (53)$$

où  $R(k)$  est la corrélation existant entre le profil en position initiale et le profil en  $k^{\text{ième}}$  position (déplacé de  $k \times 0,01$  nm),  $C_i$  est la concentration en chrome du bloc d'échantillonnage  $i$ ,  $C_{i+k}$  est la concentration en chrome du bloc d'échantillonnage  $(i + k)$ ,  $n$  est le nombre total de blocs et  $C_0$  est la concentration moyenne de chrome dans l'échantillon.

La Figure 40 présente un profil d'autocorrélation type, évolution de  $R(k)$  en fonction de la distance, obtenu dans la ferrite des aciers duplex. Les écarts entre les maxima  $k_i$  permettent de mesurer la longueur d'onde  $\lambda_i = k_{i+1} - k_i$ . Pour obtenir la longueur d'onde de décomposition pour un temps de vieillissement donné, il suffit de calculer la moyenne des  $\lambda_i$  obtenus. Dans le

cadre de ce travail, la longueur d'onde moyenne d'un échantillon est obtenue à partir de la moyenne associée aux longueurs d'onde des deux premiers pics,  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , de 100 profils d'autocorrélation. Un programme développé pour cette thèse permet de mesurer les 100 profils d'auto-corrélation et de détecter les maxima positifs dans un volume de  $15 \times 15 \times 50 \text{ nm}^3$ . Ce volume est découpé en 100 boîtes de section  $1.5 \times 1.5 \text{ nm}$  qui permettent de construire 100 profils de concentration. Le volume d'échantillonnage pour la construction des profils est de  $1.5 \times 1.5 \times 1.5 \text{ nm}^3$ . Il est déplacé avec un pas de  $0.1 \text{ nm}$ . Pour déterminer automatiquement les valeurs maximales des profils d'autocorrélation, un test logique a été développé. Un maximum,  $R(k)_{\text{imax},1}$  est détecté sur le profil si les trois valeurs de  $R(k)$  avant et après  $R(k)_{\text{imax},1}$  sont inférieures.

Le résultat est donné sous la forme de :

$$\lambda_{\text{moyen}} = \frac{\sum_1^{100} \lambda_1 + \lambda_2}{200} \pm 1\sigma \text{ nm} \quad (54)$$

Cette mesure ne dépend donc pas d'un seuil de concentration mais seulement de la répartition spatiale des atomes et donc des paramètres de reconstruction.

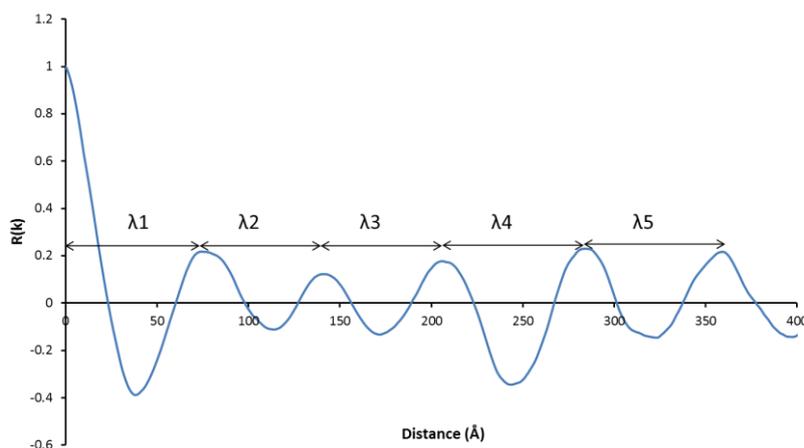


Figure 40 : Profil d'auto corrélation chrome/chrome obtenu dans la ferrite d'un alliage duplex 10Ni-Si vieilli 5 000 h à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  obtenu avec un bloc d'échantillonnage de  $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$  et avec un déplacement de  $0.1 \text{ nm}$ .

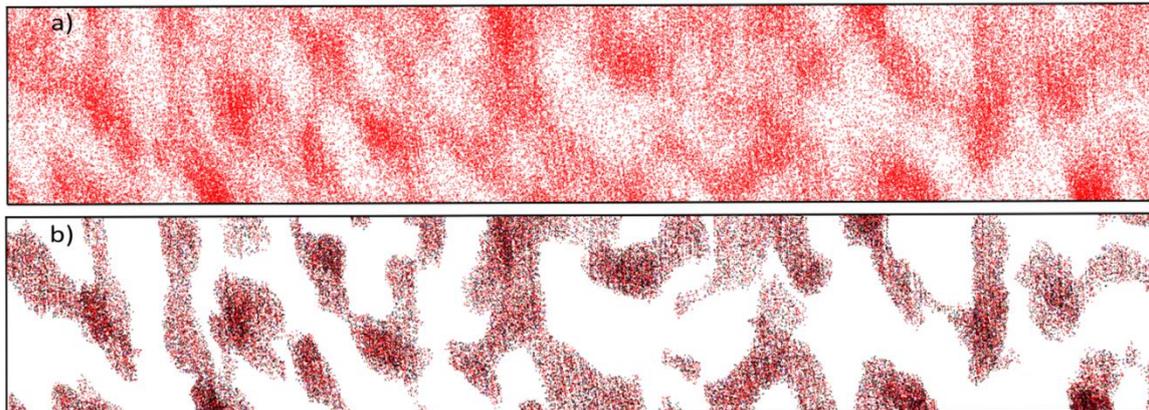
### *b) Mesure de la composition des zones $\alpha$ et $\alpha'$ et de l'amplitude associée.*

La décomposition spinodale est également caractérisée par l'évolution de l'amplitude de concentration en chrome c'est-à-dire la différence de concentration en chrome entre les zones  $\alpha$  et les zones  $\alpha'$ . Comme dit précédemment, l'interface entre les deux phases est diffuse ce qui les rend difficile à séparer par des seuils de composition. Pour déterminer ce seuil, utilisé ensuite pour la méthode de l'Iso Position, Zhou et al. [37] ont proposé un critère. Le nombre de zones  $\alpha'$ , noté  $N$ , est déterminé par la formule suivante :

$$N = \frac{V}{\lambda^3} \quad (55)$$

avec : V le volume défini par  $V = \frac{Nb_{at} \times V_{at}}{Q}$ , Q le rendement de détection (36 %),  $Nb_{at}$  le nombre total d'atomes,  $V_{at}$  le volume atomique et  $\lambda$  la longueur d'onde de décomposition.

Suite à ce calcul, un seuil de concentration est choisi afin d'obtenir un nombre de zones  $\alpha'$  égal au nombre N calculé (Figure 41b) :



**Figure 41** (a)Distribution 3D des atomes de Cr (rouge) dans la ferrite d'un acier duplex vieilli 5 000 h à 400 °C, (b) Distribution 3D des zones  $\alpha'$  après application du seuil  $X_{Cr} \geq 45 \%$ . Volume :  $13 \times 13 \times 80 \text{ nm}^3$

Une fois que les zones  $\alpha'$  sont identifiées, une fonction radiale de distribution (FDR)[38,39] permettant la mesure de la composition est calculée (Figure 42a) selon la formule suivante :

$$FDR(r) = \frac{C_X(r)}{C_0} \quad (56)$$

avec  $C_X(r)$  : concentration de l'élément X dans une couronne d'épaisseur  $\Delta r$  à une distance r de l'atome de Cr sélectionné. Et avec  $C_0$ , concentration moyenne de l'élément X.

La FDR représente donc le profil radial en concentration de l'élément X autour des atomes de Cr, Figure 42.b. Pour chaque pas de la couronne une concentration est calculée, Figure 42.c. La composition des zones  $\alpha'$  est déterminée sur les premiers angströms de ce profil (0.4 Å).

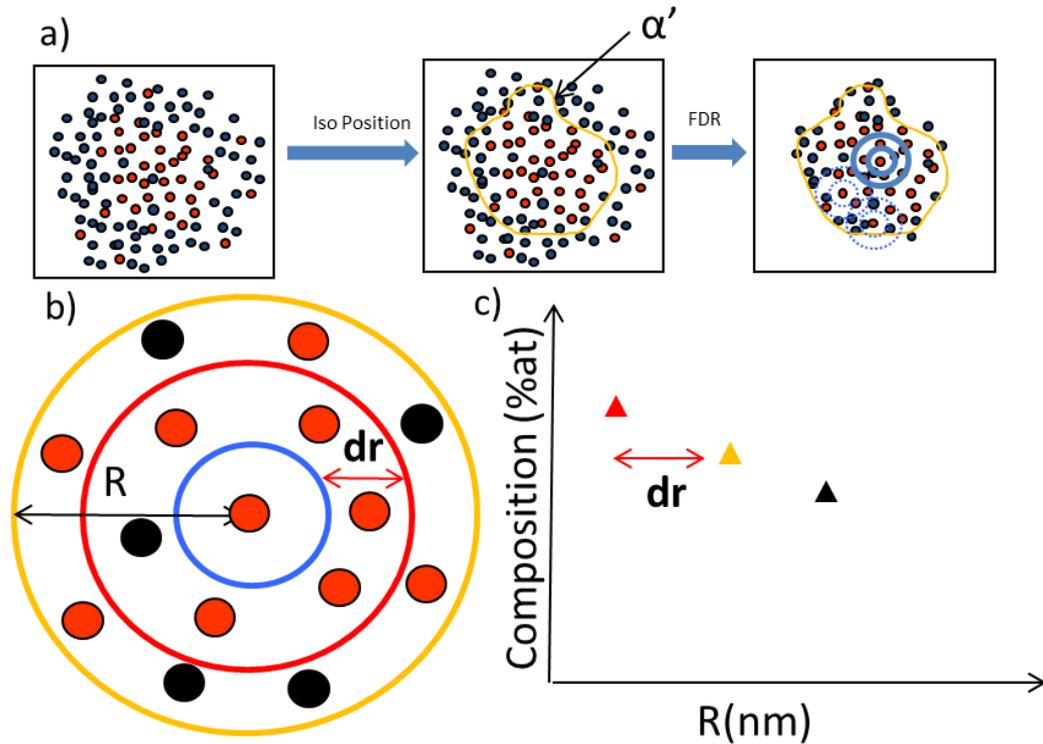


Figure 42 : (a) Schéma de principe de la fonction radiale de distribution (FDR) après identification de l'amas. (b) La fonction radiale est centrée sur un atome de nature choisie. (c) Une mesure de la composition est effectuée à chaque pas,  $dr$  jusqu'à  $R$ .

On effectue le même traitement pour les zones  $\alpha$  en considérant cette fois les atomes de Fer.

La composition des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  correspond à la concentration des solutés obtenus à partir des nombres d'atomes mesurés par la FDR. La concentration d'un élément A,  $C_A$ , mesurée avec son incertitude [40] est donnée selon la formule suivante :

$$C_A(\%at) = \frac{N_A}{N_{Total}} \times 100 \pm 2 \sqrt{\frac{C_A(1 - C_A)}{N_{Total}}} \quad (57)$$

où  $N_A$  est le nombre d'atomes de l'espèce A et  $N_{Total}$ , le nombre d'atomes total mesuré.

Le recouvrement isotopique est bien sûr pris en compte. Cette mesure est très dépendante du seuil utilisé comme illustré dans le Tableau 6. C'est pour cette raison qu'il est indispensable de définir un protocole de définition du seuil afin de pouvoir comparer les différents résultats. Ce qu'ont fait Zhou et al. [37].

L'amplitude de décomposition est ensuite calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$A = \Delta Cr = Cc\alpha' - Cc\alpha \quad (58)$$

avec :  $Cc\alpha'$  composition en chrome de la zone  $\alpha'$  et  $Cc\alpha$  composition en chrome de la zone  $\alpha$ .

**Tableau 6: Evolution de l'amplitude de décomposition en fonction du seuil appliqué.**

| Temps de vieillissement | C <sub>Seuil</sub> -2% | C <sub>Seuil</sub> | C <sub>Seuil</sub> +2% |
|-------------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| 2 500h 350°C            | A=25.08±0.32           | A=28.22±0.30       | A=34.17±0.57           |
| 200 000h 350°C          | A=38.43±0.39           | A=44.00±0.32       | A=46.32±0.0.68         |

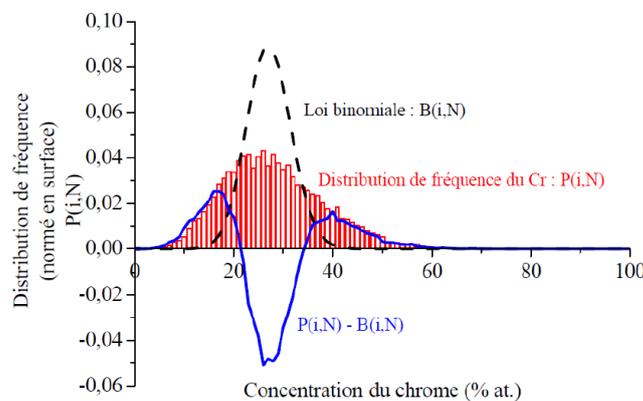
**c) Paramètre V**

Un autre moyen d'évaluer l'évolution de la décomposition spinodale est la méthode statistique du paramètre V [41,42]. Ce paramètre mesure l'écart entre une distribution aléatoire des atomes de Cr représentée par une loi binomiale centrée sur la composition moyenne du volume d'analyse et la distribution du chrome dans l'échantillon. Le paramètre V s'exprime de la façon suivante :

$$V = \sum_{i=0}^N |P(i, N) - B(i, N)| \tag{59}$$

avec N le nombre d'atomes total par bloc, P(i,N) la distribution du chrome dans l'échantillon et B(i,N), distribution aléatoire selon la loi Binomiale.

Un exemple de distribution obtenue dans la ferrite d'un acier duplex vieilli est donné Figure 43.



**Figure 43 : Calcul du paramètre V pour un acier duplex vieilli 100 000 h à 323 °C. [29]**

Le paramètre V est normé de sorte à avoir une valeur comprise entre 0 et 2. La valeur 0 correspond à une distribution aléatoire (distributions superposées) et 2 à une séparation de phase complète, distribution complètement séparées.

Dans le cas de la décomposition spinodale ce paramètre va augmenter progressivement. Deux remarques sont néanmoins à prendre en compte : à l'état initial le paramètre V n'est généralement pas égal à 0, un écart est déjà présent avant vieillissement [29,33] et deux états de décomposition spinodale (amplitude et longueur d'onde différentes) peuvent donner le

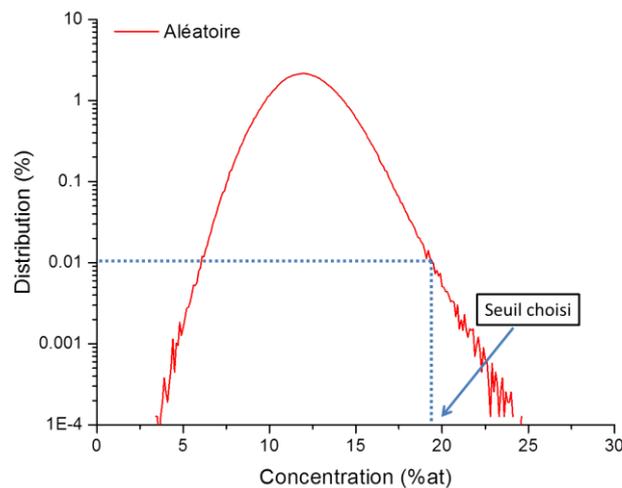
même paramètre  $V$ . En effet, le paramètre  $V$  caractérise à la fois la distribution spatiale du chrome ( $\lambda$ ) et l'amplitude ( $A$ ). Cette mesure reste néanmoins un bon indicateur pour une même température de vieillissement, pour un même, matériau de l'évolution de la décomposition spinodale [32,34,43]. Ce paramètre a également été utilisé pour faire le lien microstructure-microdureté dans la littérature [34,44,45].

### 3. Caractérisation de la phase G

Comme vu dans le chapitre I, la phase G est présente dans les aciers duplex sous forme de particules enrichies en Ni, Si, Mn et Mo. Les paramètres permettant de décrire ces particules sont décrits ci-dessous.

#### a) *Composition de la phase G*

Comme précédemment, la méthode d'iso-position est utilisée pour distinguer les particules de phase G des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$ . Pour choisir le seuil dans le cas de la phase G, une méthode statistique développée par Hyde et al. [46] est utilisée. Elle consiste à comparer la distribution de l'espèce choisie dans le volume sélectionné à une répartition aléatoire. Pour cela, la distribution binomiale centrée sur la concentration de l'espèce chimique choisie est construite. Le seuil à appliquer correspond à la concentration pour laquelle la fréquence d'observation est de 0.01 %. Dans l'exemple de la Figure 44, le seuil est de 19 % at.



**Figure 44 : Sélection du seuil pour la phase G. En rouge la distribution aléatoire des atomes de Ni + Si + Mo +Mn correspondant à une concentration moyenne de 12 % égale à celle du volume analysé pour un acier duplex vieilli 30 000 h à 350 °C. Le seuil pour cette analyse est donc de 19 %.**

Le seuil est déterminé pour l'ensemble des éléments G-gènes c'est-à-dire Ni+Si+Mo+Mn et se situe généralement aux alentours de 20 % pour les aciers austéno-

ferritiques avec du Mo et de 15 % pour les aciers sans Mo. Ce seuil dépend de la composition des alliages étudiés et est adapté à chaque expérience. Une fois les précipités identifiés, il est possible de mesurer leur composition à cœur avec différentes techniques, Figure 45. Chaque outil, profil d'érosion et profil radial, va être décrit et les compositions ainsi calculées comparées.

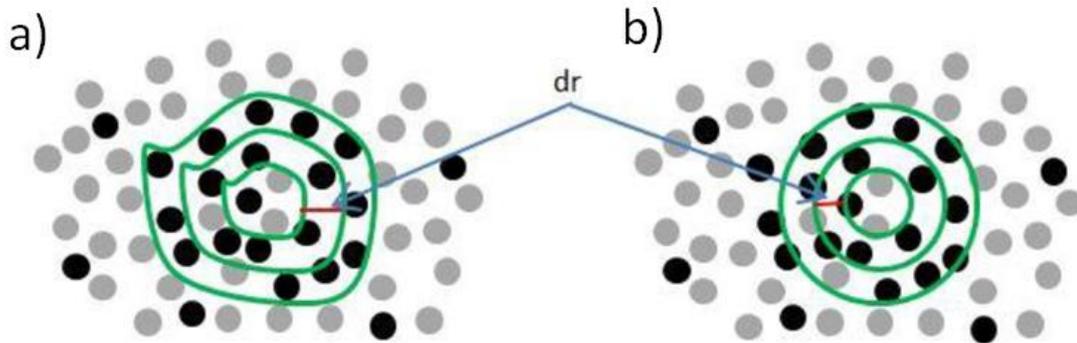
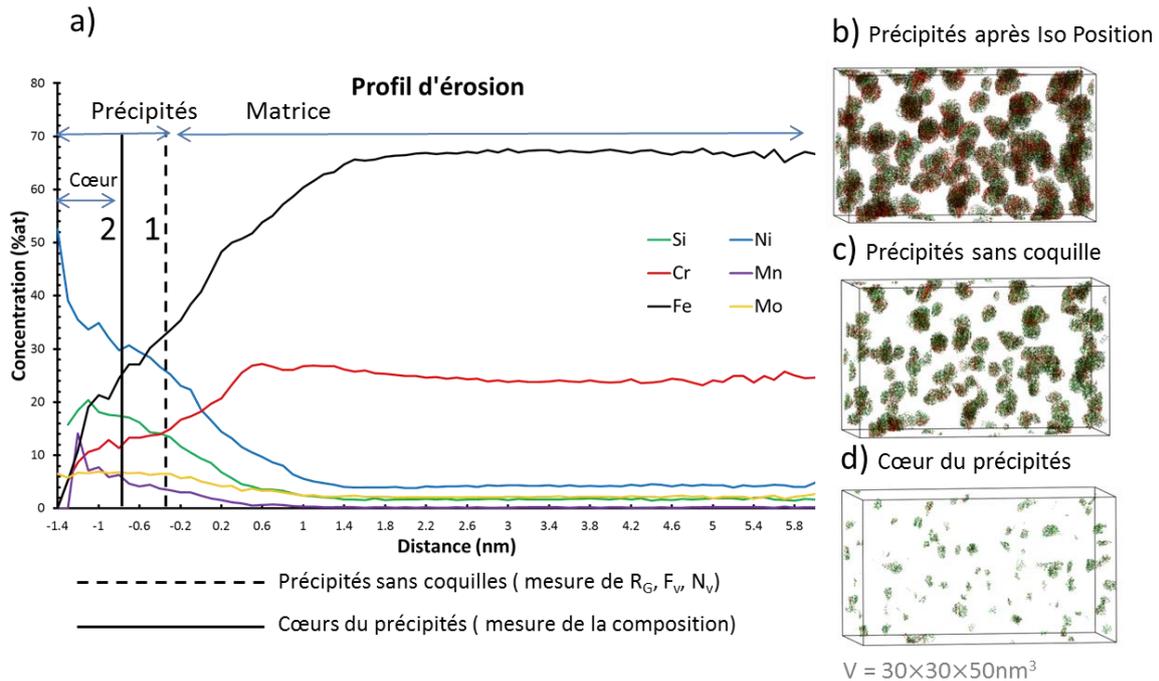


Figure 45 : Schéma de principe des différents outils de mesures de concentration : (a) profil d'érosion et (b) profil radial. Les atomes de soluté (Ni+Si+Mn+Mo) sont représentés en noir et les atomes de Fe et Cr en gris. [47]

Profil d'érosion :

Lors d'une identification par la méthode d'Iso Position, une interface précipité/matrice est définie. Le profil d'érosion consiste à mesurer la concentration à une distance  $r$  de l'interface dans une coquille d'épaisseur  $dr$  (0.1 nm dans notre cas), Figure 45.a. Ainsi le profil d'érosion permet de conserver la forme du précipité. La concentration est déterminée dans chaque couche d'épaisseur  $dr$  et permet de tracer un profil de concentration de la matrice vers le centre du précipité (valeurs négatives de distances) et du précipité vers la matrice (valeurs de distances positives), Figure 46.a. Le profil d'érosion est réalisé sur l'ensemble des amas identifiés, les profils obtenus sont superposés. Le 0 correspond à la position de l'interface.



**Figure 46 :** (a) Profil d'érosion effectué après identification d'amas par Iso Position (b) d'un acier duplex vieilli 30 000 h à 350 °C. (c) Après la première érosion le volume obtenu permet la mesure des caractéristiques des précipités car la coquille d'atomes de matrice a été érodée et (d) après la seconde érosion la composition à cœur est mesurée.

Il est fréquent de constater que les précipités identifiés par isoposition possèdent une coquille d'atomes de la matrice (principalement Fe, Cr) (Figure 46.b). La position de l'interface matrice/précipité peut-être réajustée pour éviter de biaiser les mesures de composition et de taille. C'est la méthode d'érosion. Pour ce faire, il est considéré que l'interface matrice/ précipité correspond à la distance à mi-hauteur entre le palier de concentration des éléments G-gènes (Ni et Si principalement) et la matrice. Dans notre exemple, (Figure 46.a), cela correspond à la droite 1. Seuls les atomes situés à gauche de cette distance sont considérés comme des atomes du précipité. Les précipités sont donc débarrassés de la coquille de matrice (Figure 46.c). Une fois la coquille enlevée, la mesure du rayon, de la densité et de la fraction volumique est effectuée.

La composition des particules de phase G est calculée au niveau du palier de concentration du Ni et Si ou seulement du Si s'il n'y a pas de plateau pour le Ni. Pour cela, une deuxième érosion est effectuée (droite 2 de la Figure 46.a) afin d'isoler le cœur des précipités (Figure 46.d). La composition obtenue est la composition à cœur des précipités. Dans le cas de particules ayant une forte dispersion en taille, ce processus d'érosion doit être effectué par classe de taille. En effet, les profils des particules étant superposés en prenant comme référence l'interface, les cœurs des plus petits précipités vont se retrouver confondus avec les interfaces des plus gros précipités.

Profil radial :

Le profil radial consiste à mesurer la composition du précipité par une série de coquilles sphériques de rayon  $r$  et d'épaisseur  $dr$  définie par l'utilisateur, Figure 45.b. Par rapport au profil d'érosion, le profil radial commence du centre du précipité vers l'interface. Lorsque le profil radial est appliqué sur plusieurs précipités, les profils sont superposés à partir de chaque barycentre. Le 0 du profil correspond au centre de tous les amas quelle que soit leur taille. La composition à cœur est obtenue à partir de la zone la plus enrichie en élément G-gènes. Contrairement au profil d'érosion qui suit la forme du précipité, le profil radial est adapté seulement dans le cas de précipités parfaitement sphériques où le barycentre est parfaitement déterminé.

Le Tableau 7 compare les compositions obtenues par les deux méthodes présentées ci-dessus pour la phase G dans un acier duplex vieilli 30 000 h à 350 °C. Les profils d'érosion et radial donnent des compositions identiques aux incertitudes de mesures près.

La mesure de la composition par des boîtes placées directement au cœur des précipités a été effectuée par Emo [33]. Les résultats obtenus étaient identiques à ceux obtenus par érosion et profil radial mais cette méthode nécessite d'effectuer une mesure sur chaque cluster ce qui est long et fastidieux dans les aciers duplex contenant des centaines de particules de phase G dans un seul volume de sonde. Dans cette thèse, le profil d'érosion sera utilisé pour les mesures de compositions à cœur.

**Tableau 7 : Exemple de composition en % at. de la phase G pour un acier duplex vieilli 300 000 h à 350 °C selon différentes méthodes de mesure de composition à cœur.**

| Composition (%at) | Ni         | Si         | Mn        | Mo        | Cr         | Fe         | Nb<br>d'atomes |
|-------------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|----------------|
| Profil érosion    | 32.80±1.14 | 16.76±0.91 | 5.85±0.57 | 6.24±0.59 | 13.12±0.82 | 24.44±1.05 | 6731           |
| Profil radial     | 31.04±1.16 | 16.52±0.93 | 4.87±0.54 | 6.73±0.63 | 14.94±0.89 | 25.89±1.10 | 6488           |

***b) Taille, fraction volumique et densité de particules de phase G***

Le rayon, la fraction volumique et la densité de particules de phase G sont calculés après l'érosion de la coquille d'atomes de matrice des précipités. Le rayon des précipités de phase G est donné par le rayon de Guinier calculé à partir des distances au centre de masse des atomes composant le précipité :

$$R_G = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (60)$$

avec  $R_g$  calculé avec la relation suivante :

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x_c)^2 + (y_i - y_c)^2 + (z_i - z_c)^2}{N_p}} \quad (61)$$

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

Le rayon moyen est calculé à partir de l'ensemble des précipités sélectionnés :

$$R_G = \frac{\sum_{i=1}^N R_{Gi}}{N} \pm 2\sigma \quad (62)$$

La fraction volumique de la phase G,  $F_{V_G}$  est le rapport entre le nombre total d'atomes appartenant à la phase G,  $\sum N_G$  et le nombre total d'atomes du volume analysé,  $N_{Total}$ . La fraction volumique et son incertitude sont calculées ainsi :

$$F_{V_G} = \frac{\sum N_G}{N_{Total}} \pm \frac{\sqrt{\sum N_G}}{N_{Total}} \quad (63)$$

La densité de particules permettant de caractériser la répartition spatiale des particules est mesurée par la formule suivante avec son incertitude :

$$N_{V_G} = \frac{N_{Précipités}}{V_{Total}} \pm \frac{\sqrt{N_{Précipité}}}{V_{Total}} \quad (64)$$

avec  $N_{Précipités}$ , le nombre de précipités dans le volume total,  $V_{total}$  analysé.

Ces trois paramètres ainsi que la composition permettent la caractérisation des particules de phase G.

#### 4. Traitement statistique

Dans le cas d'une très faible variation de composition, une méthode statistique est plus adaptée pour caractériser la répartition des atomes. Comme pour le paramètre  $V$  cette méthode consiste à comparer la distribution des atomes de solutés à une distribution aléatoire. Thuvander et al. [48] ont développé une méthode pour visualiser cet écart. Le volume d'analyse est divisé en blocs cubiques avec un nombre d'atomes  $N_b$  variant de 50 à 400 atomes par bloc. Une distribution est mesurée pour chaque taille de bloc.

L'expression de la variance de concentration de l'élément choisi est donnée pour chaque taille de bloc par :

$$s^2 = \frac{1}{N_b - 1} \sum_{i=1}^{n_b} (C_i - C_0)^2 \quad (65)$$

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

$$\sigma^2 = \frac{C_0(1 - C_0)}{N_b} \quad (66)$$

Cette valeur de  $s$  est comparée à la déviation standard  $\sigma$ , de la distribution binomiale.

Plusieurs tailles de blocs sont utilisées pour éviter les possibles écarts sans signification physique apparaissant uniquement pour une seule taille de bloc. Les courbes de  $s$  et  $\sigma$  sont tracées en fonction du nombre d'atomes par bloc,  $N_b$  (Figure 47). Lorsque les atomes sont distribués de façon aléatoire, la courbe de  $s$  est proche ou confondue avec celle de l'écart type de la loi binomiale ( $\sigma$ ). A l'inverse, si le matériau présente une ségrégation ou une précipitation, la courbe  $s$ , sera au-dessus de la courbe de distribution binomiale.

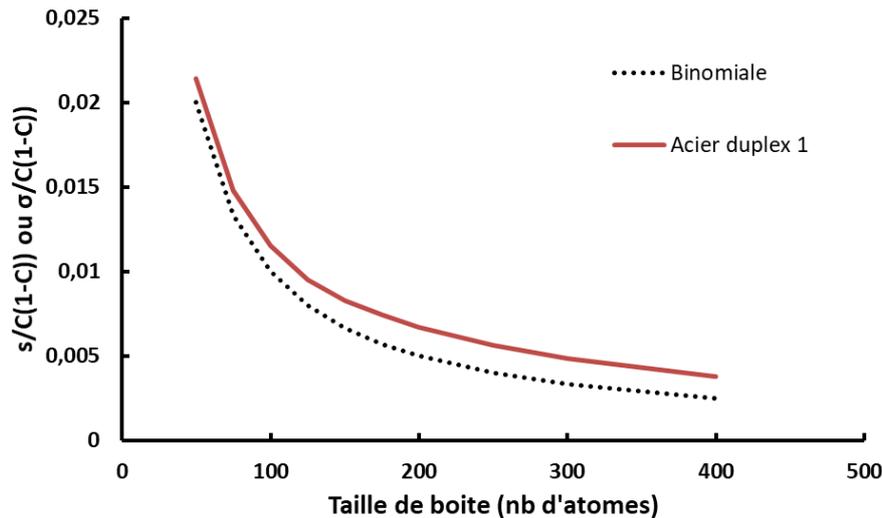


Figure 47 : Comparaison de l'erreur standard (s) en rouge, de la distribution de fréquence de la concentration en Ni + Si dans un alliage duplex à l'état vieilli 500 h à 400 °C avec la distribution binomiale (σ), en noire et en pointillés. Les valeurs (s) et (σ) sont normées par rapport à la concentration, C.

### III. Microdureté Vickers

La microdureté Vickers mesure la résistance à la pénétration d'un corps en appliquant un pénétrateur ou indenteur de forme pyramidale à base carrée sur la surface d'un échantillon pendant un temps précis avec une force F (Figure 48). Si le matériau est plastiquement déformable, une empreinte sera visible. La valeur de la microdureté est exprimée par la relation suivante :

$$Hv = \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2} \quad (67)$$

où : F est la force appliquée en N (dépend de la masse choisie), g est l'accélération de pesanteur (9.81 m.s<sup>-2</sup>) et d est la moyenne des diagonales de l'empreinte (mm).

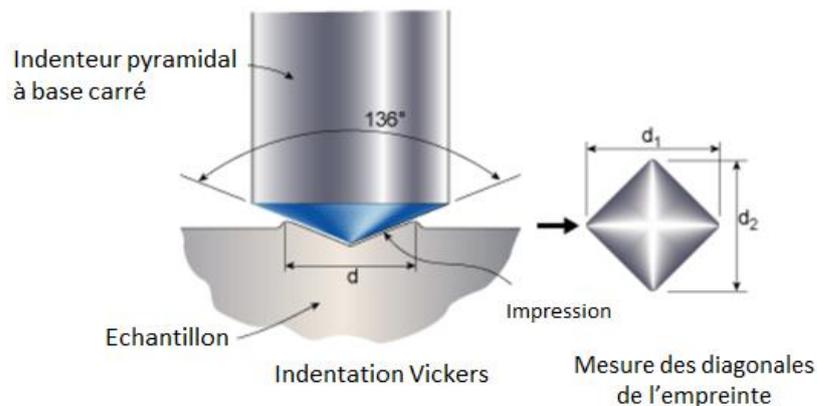


Figure 48 : Schéma de principe de l'essai de dureté Vickers.[49]

Cette technique est utilisée pour déterminer la microdureté de la phase ferritique afin de caractériser l'évolution du vieillissement. L'appareil utilisé permet d'appliquer une force comprise entre 10 g et 1 kg. Dans le cadre des études effectuées dans la ferrite des matériaux duplex, une masse de 50 g a été utilisée pour éviter au maximum l'influence de l'austénite sous-jacente et avoir une incertitude machine faible. De plus, pour éviter au maximum l'influence de l'austénite sur le résultat de microdureté de la ferrite, une procédure a été mise en place à EDF (basée sur les travaux de Gonzàlez et al. [50]). Cette procédure est décrite ci-dessous :

- Réaliser au moins 30 mesures de microdureté dans la ferrite ;
- Calculer la moyenne et l'écart type sur les 10 plus grandes valeurs ;
- Soustraire 3 fois l'écart type calculé à la moyenne afin d'obtenir un seuil de tolérance ;
- Conserver uniquement les mesures supérieures à ce seuil (il doit y avoir au moins 15 mesures pour valider l'analyse) ;
- Calculer la moyenne, et présenter le résultat sous la forme  $HV_{0.05} = HV_{moy} \pm 2\sigma$ .

Pour que les essais de microdureté soient valides (norme EN ISO 6507-1), l'échantillon doit être parfaitement plan et avoir une distance entre les empreintes supérieures à 4 fois la taille de la diagonale de l'empreinte. L'épaisseur minimale recommandée dans le cas de microdureté Vickers avec des charges de 50 g est de 0.2 mm. Les échantillons testés lors de ce travail ont tous une épaisseur supérieure à 1.0 mm. Malgré l'ensemble des précautions, le choix des mesures sur les îlots de ferrite n'est pas simple à cause de leur taille (Figure 49). Les îlots avec le plus de surface disponible sont souvent choisis.

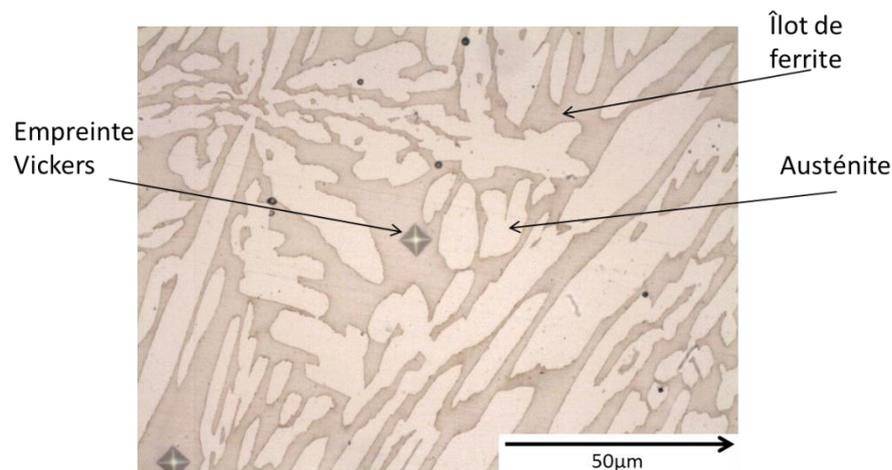


Figure 49 : Microstructure avec en clair l'austénite et en sombre la ferrite et l'empreinte d'indentation Vickers sur la ferrite d'un acier duplex

## IV. Bibliographie

- [1] L. Rigutti, B. Bonef, J. Speck, F. Tang, R.A. Oliver, Atom probe tomography of nitride semiconductors, *Scr. Mater.* 148 (2018) 75–81. doi:10.1016/j.scriptamat.2016.12.034.
- [2] J.P. Barnes, A. Grenier, I. Mouton, S. Barraud, G. Audoit, J. Bogdanowicz, C. Fleischmann, D. Melkonyan, W. Vandervorst, S. Duguay, N. Rolland, F. Vurpillot, D. Blavette, Atom probe tomography for advanced nanoelectronic devices: Current status and perspectives, *Scr. Mater.* 148 (2018) 91–97. doi:10.1016/j.scriptamat.2017.05.012.
- [3] T. Leitner, S. Sackl, B. Völker, H. Riedl, H. Clemens, R. Pippan, A. Hohenwarter, Crack path identification in a nanostructured pearlitic steel using atom probe tomography, *Scr. Mater.* 142 (2018) 66–69. doi:10.1016/j.scriptamat.2017.08.025.
- [4] B. Gault, M. P. Moody, *Atom Probe Microscopy*, Springer, Springer, 2012.
- [5] D.W. Saxey, D.E. Moser, S. Piazzolo, S.M. Reddy, J.W. Valley, Atomic worlds: Current state and future of atom probe tomography in geoscience, *Scr. Mater.* 148 (2018) 115–121. doi:10.1016/j.scriptamat.2017.11.014.
- [6] D. Fougereuse, S.M. Reddy, D.W. Saxey, T.M. Erickson, C.L. Kirkland, W.D.A. Rickard, A.-M. Seydoux-Guillaume, C. Clark, I.S. Buick, Nanoscale distribution of Pb in monazite revealed by atom probe microscopy, *Chem. Geol.* 479 (2018) 251–258. doi:10.1016/j.chemgeo.2018.01.020.
- [7] F. Bley, Neutron small-angle scattering study of unmixing in Fe-Cr alloys, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 1505–1517. doi:10.1016/0956-7151(92)90094-U.
- [8] M. Hörnqvist, M. Thuvander, Early stages of spinodal decomposition in Fe-Cr resolved by in-situ small-angle neutron scattering, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 061911.
- [9] F. Danoix, P. Auger, Atom Probe Studies of the Fe–Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review, *Mater. Charact.* 44 (2000) 177–201. doi:10.1016/S1044-5803(99)00048-0.
- [10] X. Xu, J. Odqvist, M.H. Colliander, M. Thuvander, A. Steuwer, J.E. Westraadt, S. King, P. Hedström, Structural Characterization of Phase Separation in Fe-Cr: A Current Comparison of Experimental Methods, *Metall. Mater. Trans. A.* (2016) 1–11. doi:10.1007/s11661-016-3800-4.
- [11] J.E. Westraadt, E.J. Olivier, J.H. Neethling, P. Hedström, J. Odqvist, X. Xu, A. Steuwer, A high-resolution analytical scanning transmission electron microscopy study of the early stages of spinodal decomposition in binary Fe–Cr, *Mater. Charact.* (n.d.). doi:10.1016/j.matchar.2015.10.001.
- [12] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4533–4540. doi:10.1023/A:1018669217124.
- [13] Y. Matsukawa, T. Takeuchi, Y. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama, Y. Nagai, The two-step nucleation of G-phase in ferrite, *Acta Mater.* 116 (2016) 104–113. doi:10.1016/j.actamat.2016.06.013.

- [14] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Effects of aging temperature on G-phase precipitation and ferrite-phase decomposition in duplex stainless steel, *Philos. Mag.* 92 (2012) 4354–4375. doi:10.1080/14786435.2012.707340.
- [15] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Accurate determination of the number density of G-phase precipitates in thermally aged duplex stainless steel, *Philos. Mag.* 92 (2012) 2716–2732. doi:10.1080/14786435.2012.674222.
- [16] S.C. Schwarm, S. Mburu, R.P. Kolli, D.E. Perea, S. Ankem, Effects of long-term thermal aging on bulk and local mechanical behavior of ferritic-austenitic duplex stainless steels, *Mater. Sci. Eng. A.* 720 (2018) 130–139. doi:10.1016/j.msea.2018.02.058.
- [17] S. Bonnet, J. Bourgoïn, J. Champredonde, D. Guttmann, M. Guttmann, Relationship between evolution of mechanical properties of various cast duplex stainless steels and metallurgical and aging parameters: outline of current EDF programmes, in: *Mater. Sci. Technol.*, 1990: pp. 221–229.
- [18] W. Lefebvre, F. Vurpillot, X. Sauvage, *Atom Probe Tomography: Put Theory Into Practice*, Academic Press, 2016.
- [19] M. Miller, R.G. Forbes, *Atom-Probe tomography: the local electrode atom probe*, Springer, 2014.
- [20] D.J. Larson, T. Prosa, *Local electrode atom probe tomography*, Springer, 2013.
- [21] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, D. Blavette, A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data, *Appl. Surf. Sci.* 87–88 (1995) 298–304. doi:10.1016/0169-4332(94)00561-3.
- [22] B. Gault, D. Haley, F. de Geuser, M.P. Moody, E.A. Marquis, D.J. Larson, B.P. Geiser, Advances in the reconstruction of atom probe tomography data, *Ultramicroscopy.* 111 (2011) 448–457. doi:10.1016/j.ultramic.2010.11.016.
- [23] B.P. Geiser, D.J. Larson, E. Oltman, S. Gerstl, D. Reinhard, T.F. Kelly, T.J. Prosa, Wide-Field-of-View Atom Probe Reconstruction, *Microsc. Microanal.* 15 (2009) 292–293. doi:10.1017/S1431927609098249.
- [24] J.M. Hyde, A. Cerezo, R.P. Setna, P.J. Warren, G.D.W. Smith, Lateral and depth scale calibration of the position sensitive atom probe, *Appl. Surf. Sci.* 76–77 (1994) 382–391. doi:10.1016/0169-4332(94)90371-9.
- [25] P. Panayi, US Patent for Reflectron Patent (Patent # 8,134,119 ), (2012). <https://patents.justia.com/patent/8134119> (accessed May 9, 2018).
- [26] S.J. Sijbrandij, A. Cerezo, T.J. Godfrey, G.D.W. Smith, Improvements in the mass resolution of the three-dimensional atom probe, *Appl. Surf. Sci.* 94–95 (1996) 428–433. doi:10.1016/0169-4332(95)00406-8.
- [27] E. Bémont, A. Bostel, M. Bouet, G. Da Costa, S. Chambrelaud, B. Deconihout, K. Hono, Effects of incidence angles of ions on the mass resolution of an energy compensated 3D atom probe, *Ultramicroscopy.* 95 (2003) 231–238. doi:10.1016/S0304-3991(02)00321-2.
- [28] C. Pareige, *Time of flight mass spectrometry for Atom Probes*, Put Theory Into Practice (2014) 123-154.
- [29] S. Novy, Mécanismes de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austénoferritiques, PhD., Rouen, 2009.

- [30] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3127–3129. doi:10.1063/1.126545.
- [31] O.C. Hellman, J.B. du Rivage, D.N. Seidman, Efficient sampling for three-dimensional atom probe microscopy data, *Ultramicroscopy*. 95 (2003) 199–205. doi:10.1016/S0304-3991(02)00317-0.
- [32] F. Danoix, Phénomènes de décomposition de la ferrite des aciers austenoferritiques une par microscopie ionique et microanalyse à la sonde atomique, PhD, Rouen, 1991.
- [33] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, Rouen, 2014.
- [34] L. Couturier, F. De Geuser, A. Deschamps, Direct comparison of Fe-Cr unmixing characterization by atom probe tomography and small angle scattering, *Mater. Charact.* 121 (2016) 61–67. doi:10.1016/j.matchar.2016.09.028.
- [35] T. r. Leax, S. s. Brenner, J. a. Spitznagel, Atom probe examination of thermally aged CF8M cast stainless steel, *Metall. Trans. Phys. Metall. Mater. Sci.* 23A (1992) 2725–2736.
- [36] M.G. Hetherington, M.K. Miller, SOME ASPECTS OF THE MEASUREMENT OF COMPOSITION IN THE ATOM PROBE, *J. Phys. Colloq.* 50 (1989) C8-535-C8-540. doi:10.1051/jphyscol:1989892.
- [37] J. Zhou, J. Odqvist, M. Thuvander, P. Hedström, Quantitative evaluation of spinodal decomposition in Fe-Cr by atom probe tomography and radial distribution function analysis, *Microsc. Microanal. Off. J. Microsc. Soc. Am. Microbeam Anal. Soc. Microsc. Soc. Can.* 19 (2013) 665–675. doi:10.1017/S1431927613000470.
- [38] M.K. Miller, E.A. Kenik, Atom probe tomography: a technique for nanoscale characterization, *Microsc. Microanal. Off. J. Microsc. Soc. Am. Microbeam Anal. Soc. Microsc. Soc. Can.* 10 (2004) 336–341. doi:10.1017/S1431927604040577.
- [39] F.D. Geuser, W. Lefebvre, D. Blavette, 3D atom probe study of solute atoms clustering during natural ageing and pre-ageing of an Al-Mg-Si alloy, *Philos. Mag. Lett.* 86 (2006) 227–234. doi:10.1080/09500830600643270.
- [40] F. Danoix, G. Grancher, A. Bostel, D. Blavette, Standard deviations of composition measurements in atom probe analyses-Part II: 3D atom probe, *Ultramicroscopy*. 107 (2007) 739–743. doi:10.1016/j.ultramic.2007.02.005.
- [41] P. Auger, A. Menand, D. Blavette, STATISTICAL ANALYSIS OF ATOM-PROBE DATA (II): THEORETICAL FREQUENCY DISTRIBUTIONS FOR PERIODIC FLUCTUATIONS AND SOME APPLICATIONS, *J. Phys. Colloq.* 49 (1988) C6-439-C6-444. doi:10.1051/jphyscol:1988675.
- [42] D. Blavette, G. Grancher, A. Bostel, STATISTICAL ANALYSIS OF ATOM-PROBE DATA (I) : DERIVATION OF SOME FINE-SCALE FEATURES FROM FREQUENCY DISTRIBUTIONS FOR FINELY DISPERSED SYSTEMS, *J. Phys. Colloq.* 49 (1988) C6-433-C6-438. doi:10.1051/jphyscol:1988674.
- [43] L. Couturier, Caractérisation des évolutions microstructurales de l'acier inoxydable martensitique à durcissement structural 15-5PH au cours du vieillissement thermique, PhD, Grenoble, 2014.

- [44] F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, Hardening of Aged Duplex Stainless Steels by Spinodal Decomposition, *Microsc. Microanal.* 10 (2004) 349–354. doi:10.1017/S1431927604040516.
- [45] C. Pareige, S. Novy, S. SAILLET, P. Pareige, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years), *J. Nucl. Mater.* 411 (2011) 90–96. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.01.036.
- [46] J.M. Hyde, G. DaCosta, C. Hatzoglou, H. Weekes, B. Radiguet, P.D. Styman, F. Vurpillot, C. Pareige, A. Etienne, G. Bonny, N. Castin, L. Malerba, P. Pareige, Analysis of Radiation Damage in Light Water Reactors: Comparison of Cluster Analysis Methods for the Analysis of Atom Probe Data, *Microsc. Microanal.* 23 (2017) 366–375. doi:10.1017/S1431927616012678.
- [47] O. Tissot, Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr, PhD Rouen, 2016.
- [48] M. Thuvander, H.-O. Andrén, K. Stiller, Q.-H. Hu, A statistical method to detect ordering and phase separation by APFIM, *Ultramicroscopy.* 73 (1998) 279–285. doi:10.1016/S0304-3991(97)00168-X.
- [49] Hardness Testing Part 1 - Job Knowledge 74, (n.d.). <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/hardness-testing-part-1-074/> (accessed April 18, 2018).
- [50] J.J. Gonzalez, F. Gutierrez-Solana, L. Sanchez, J. Setien, Low-temperature aging kinetics in cast duplex stainless steels : Experimental characterization, in: *J Test Eval*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1997: pp. 154–162.

## **Chapitre 3 : Traitement de restauration de différents aciers inoxydables austéno-ferritiques et étude de la cinétique de revieillisement.**

Les pièces des circuits primaires de refroidissement sont en aciers inoxydable austéno-ferritiques. Ces aciers ont leurs propriétés mécaniques qui évoluent à la température de service du circuit primaires. Après une quarantaine d'années, pour ne pas impacter la fiabilité du circuit certaines pièces sont remplacés. Cette opération de maintenance coûte plusieurs millions d'euros. Pour éviter le remplacement d'un composant tout en assurant la sécurité du système, une des méthodes est d'appliquer un traitement thermique, un recuit, au matériau pour dissoudre les phases néfastes à l'état vieilli au sein de la ferrite impactant les propriétés mécaniques. Ce recuit se nomme restauration (les propriétés mécaniques sont restaurées). Pour des teneurs en Cr de 25-30 %, la température critique liée à la lacune de miscibilité du système Fe-Cr est aux alentours de 500 °C [1]. Il est donc possible de dissoudre les phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  formées par décomposition spinodale par un recuit du matériau à une température supérieure à 500 °C. La dissolution des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  permet de restaurer partiellement ou en totalité les propriétés mécaniques du matériau [2–8]. Si l'ensemble des auteurs de la littérature sont d'accord sur la dissolution de la décomposition spinodale à 550 °C, la dissolution de la phase G est encore sujette à débat. Une augmentation de la température du recuit serait une solution, mais d'autres phases telles que les phases  $\sigma$  ou  $\chi$  peuvent précipiter [8], entraînant une perte de ductilité non désirable. Il apparait donc important de maîtriser les paramètres du recuit (temps, température) et l'effet du recuit sur les particules de phase G et également de comprendre le rôle de ces particules sur les propriétés mécaniques. Même si le recuit entraîne bien une restauration des propriétés par, a minima, la dissolution des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  ; il est important de connaître l'effet des particules de phase G préexistantes (non dissoutes par le recuit) sur la cinétique de revieillisement. En effet, si les particules de phase G toujours présentes après dissolution entraînent une accélération de la cinétique, l'intérêt du recuit pourrait être limité.

La première partie de ce chapitre présente l'étude de l'effet du traitement de restauration sur la dissolution de la phase G par analyse en sonde atomique tomographique. Dans la seconde partie, les résultats obtenus lors d'une cinétique de revieillisement sont présentés. L'effet de la phase G sur le durcissement n'est pas traité dans ce chapitre. Il fait l'objet du chapitre 4.

Le sommaire de ce chapitre est donné ci-dessous :

|      |  |     |
|------|--|-----|
| I.   | Traitements de restauration : Etat de l'art          | 97  |
| II.  | Effet d'un traitement de recuit pendant 2 h à 550 °C | 101 |
| 1.   | Présentation des matériaux                           | 101 |
| 2.   | Caractérisation de la ferrite après vieillissement   | 102 |
| 3.   | Caractérisation de l'état recuit et comparaison      | 106 |
| 4.   | Comparaison avec la littérature et conclusions       | 111 |
| III. | Cinétique de revieillissement                        | 113 |
| 1.   | Caractérisation des propriétés mécaniques            | 113 |
| 2.   | Caractérisation de la décomposition spinodale        | 114 |
| 3.   | Caractérisation de la phase G                        | 115 |
| IV.  | Conclusions et perspectives                          | 119 |
| V.   | Bibliographie  | 121 |

## I. Traitements de restauration : Etat de l'art

L'idée de restauration des propriétés des composants moulés en acier austéno-ferritique n'est pas nouvelle [2,3,5–7]. Sachant que l'augmentation de la dureté est en partie due à la décomposition spinodale, il est alors envisageable de restaurer les propriétés en dissolvant la décomposition spinodale. Pour ce faire, au regard du diagramme Fer-Chrome [1,9], il suffit d'augmenter la température pour quitter la lacune de miscibilité. La Figure 11 présente le diagramme Fe-Cr selon Xiong et al. [1].

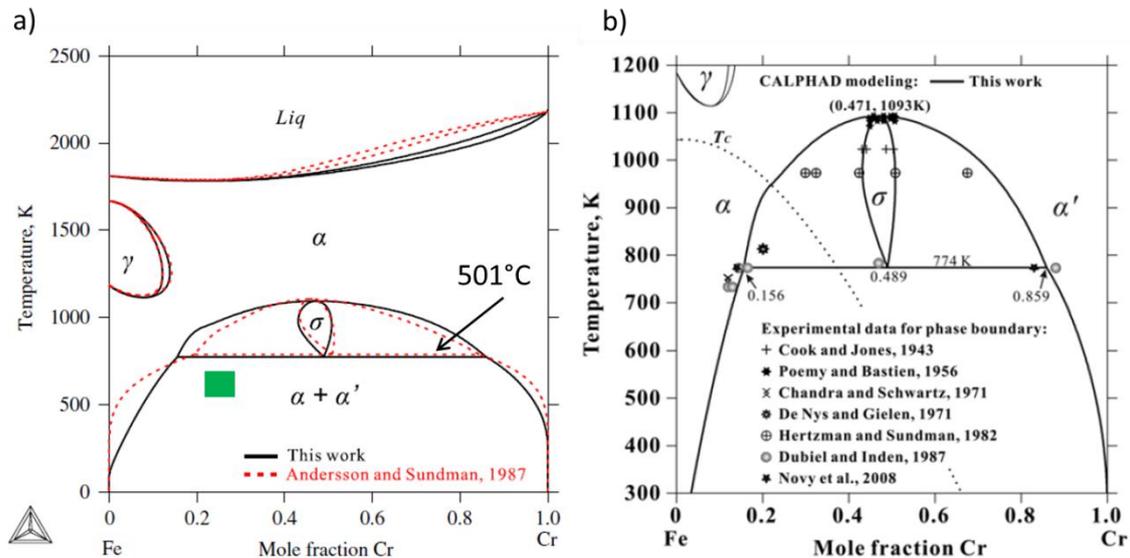


Figure 50 : (a) et (b) Diagramme de phase Fe-Cr proposé par Xiong et al. [1]. (a) Le rectangle vert représente le domaine d'étude en considérant une composition d'environ 23 à 26 %at de Cr dans la ferrite.

On remarque que pour quitter la lacune de miscibilité, la température pour un alliage binaire Fe-Cr avec 25 %at de Cr est située à 774 K soit 501 °C. Pour les aciers austéno-ferritiques dont la composition est différente d'un alliage Fe-Cr en raison de la présence d'autres éléments d'alliage, les limites de la lacune de miscibilité sont certainement modifiées mais le diagramme de phase de l'alliage Fe-Cr est utilisé comme référence ici. Plusieurs études ont été effectuées sur des aciers austéno-ferritiques pour restaurer leurs propriétés mécaniques [2,3,5–7]. Le Tableau 8 résume les résultats obtenus après un recuit de 1 h à 550 °C sur différents aciers vieillis pendant différents temps.

### Chapitre 3 : Traitement de restauration de différents aciers industriels et étude de la cinétique de revieillissement

**Tableau 8 : Evolution de la microstructure et de la dureté après un recuit de 1 h à 550 °C pour différents aciers austeno-ferritiques étudiés dans la littérature. N.M : Non Mesuré, MET : Microscope Electronique à Transmission, SAT : Sonde Atomique Tomographique, HV<sub>30</sub> : essai de dureté sous une charge de 30 kg.**

| Auteurs            | Temps de vieillissement (h) | Famille | Microstructure avant recuit | Microstructure après recuit | Ecart de dureté de la ferrite après recuit | Méthode de caractérisation |
|--------------------|-----------------------------|---------|-----------------------------|-----------------------------|--|----------------------------|
| Danoix et al. [2]  | 1 000 h à 400 °C            | Avec Mo | Décomposition spinodale     | Décomposition spinodale     | 20 HV <sub>30</sub>                        | SAT 1D                     |
|                    |                             |         | Particules de phase G       | Particules de phase G       |  |                            |
| Yamada et al. [7]  | 10 000 h à 400 °C           | Avec Mo | Décomposition spinodale     | N.M                         | 300 HV <sub>0.05</sub>                     | MET                        |
|                    |                             |         | Particules de phase G       | Particules de phase G       |  |                            |
| Yamada et al. [7]  | 10 000 h à 350 °C           | Avec Mo | Décomposition spinodale     | N.M                         | 0 HV <sub>0.05</sub>                       | MET                        |
| Chung et al. [3,6] | 70 000 h à 400 °C           | Sans Mo | Décomposition spinodale     | N.M                         | 0 HV <sub>0.05</sub>                       | MET                        |
|                    |                             |         | Particules de phase G       | Particules de phase G       |  |                            |
| Chung et al. [3,6] | 70 000 h à 350 °C           | Sans Mo | Décomposition spinodale     | N.M                         | 0 HV <sub>0.05</sub>                       | MET                        |
| Li et al. [5]      | 20 000 h à 400 °C           | Sans Mo | Décomposition spinodale     | N.M                         | 0.6 GPa (nanodureté)                       | MET                        |
|                    |                             |         | Particules de phase G       | Particules de phase G       |  |                            |

Deux microstructures différentes avant recuit ont été étudiées par les différents auteurs, l'une avec la présence de particules de phase G et la présence de zones  $\alpha$  et  $\alpha'$ , et l'autre avec uniquement des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  et donc sans particules de phase G.

Selon les études effectuées (Tableau 8), il est possible d'énoncer les conclusions suivantes sur l'évolution de la microstructure après recuit :

- Les aciers sans Mo sont entièrement régénérés après un recuit de 1 h à 550 °C quelle que soit la température et le temps de vieillissement ;
- Les aciers avec Mo ont deux comportements dépendants de la température de vieillissement. Les aciers ont une restauration partielle s'ils ont été vieillis à 400 °C et une restauration totale s'ils ont été vieillis à 350 °C.

Ces différences de propriétés sont bien sûr dues à des différences microstructurales.

- Pour les aciers sans Mo ; la restauration totale des propriétés a été associée à la dissolution totale de la décomposition spinodale. A noter que, cette dissolution totale des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  est supposée par les auteurs [3,5,6] car la décomposition spinodale n'est pas observable en MET sans EELS [10]. Pour la phase G, ils observent en MET que les particules restent intactes après le recuit d'un acier sans Mo (CF8) vieilli à 400 °C pendant 70 000 h. Ils en déduisent ainsi que la stabilité des particules de phase G est supérieure à 550 °C et que les particules ont un rôle négligeable sur le durcissement des aciers lors du vieillissement.
- Pour les aciers avec Mo ; les conclusions sont dépendantes à la fois de la technique d'analyse et de la température de vieillissement :
  - Caractérisation de la microstructure par MET : les auteurs [7] attribuent la restauration partielle des propriétés après un vieillissement à 400 °C et un recuit de 1 h à 550 °C à la dissolution totale de la décomposition spinodale (supposée). La phase G visible en MET (quelques nanomètres de rayon) n'a pas été impactée par le vieillissement. Ils attribuent donc la dureté résiduelle à la présence de ces particules ce qui est contradictoire avec la conclusion de Chung et al. et Li et al. [3,5,6] présentée ci-dessus. Après un vieillissement à 350 °C et un recuit de 1 h à 550 °C [7], la restauration est totale. Ceci est attribué à la disparition de la décomposition spinodale. Dans l'acier étudié, il n'y avait pas de particules de phase G avant recuit.
  - Caractérisation de la microstructure par SAT : dans le cas d'un acier avec Mo vieilli 1 000 h à 400 °C, Danoix et al. [2] montrent qu'après 1 h à 550 °C des fluctuations de Cr et de Ni-Si sont présentes sur les profils de concentration dans l'acier recuit mais avec une amplitude inférieure à celle de l'état vieilli. Les fluctuations en Cr sont le signe d'une dissolution partielle, et non totale comme supposé par les auteurs qui caractérisent la microstructure par MET, de la spinodale. Les fluctuations de Ni-Si révèlent une dissolution partielle de la phase G. Ces dissolutions partielles entraînent une restauration partielle.

Danoix et al. [2] ont également étudié d'autres traitements de recuit. Des recuits ont été réalisés pour différentes durées, de 1 h à 20 h et différentes températures de restauration allant de 550 °C à 600 °C. Ils observent que, au regard de la résilience et de la dureté, le traitement de restauration optimal est de 2 h à 550 °C ou 30 min à 600 °C. Pour un temps de traitement supérieur à 2 h à 550 °C la restauration entraîne une fragilisation non durcissante. Pour un temps supérieur à 30 min à 600 °C, la précipitation de phases intermétalliques telles que la phase  $\sigma$ , R ou la précipitation d'austénite au sein de la ferrite est observée. L'influence de la vitesse de trempe après le traitement de recuit a aussi été étudiée. L'optimum est une trempe

rapide à l'eau. Pour plus de détails, se référer à l'article [2]. Le Tableau 9 résume les résultats obtenus après un recuit de 30 min à 600 °C pour des vieillissements variés d'aciers avec Mo.

**Tableau 9 : Evolution de la microstructure et de la microdureté après un recuit de 30 min à 600 °C pour différents aciers austéno-ferritiques avec Mo [2]. Dans tous les cas, la microstructure avant recuit était caractérisée par la présence de décomposition spinodale et de particules de phase G.  $\Delta HV_{0.05} = HV_{0.05}(t) - HV_{0.05}(t=0)$**

| Temps de vieillissement (h) | Microstructure après recuit   | Méthode de caractérisation | $\Delta HV_{0.05}$<br>de la<br>ferrite<br>après<br>recuit |
|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|---|
| 1 000 h à 400 °C            | Particules de phase G         | SAT 1D<br>FIM              | 75 ± 40   |
| 10 000 h à 400 °C           | Particules de phase G         | SAT 1D                     | 110 ± 35  |
| 30 000 h à 400 °C           | Particules de phase G         | SAT 1D                     | 150 ± 35  |
| 10 000 h à 350 °C           | Petites fluctuations en Ni/Si | SAT 1D                     | 0 ± 35  |
| 30 000 h à 350 °C           | Petites fluctuations en Ni/Si | SAT 1D                     | 15 ± 35   |

Danoix et al. [2] observent, en sonde 1D, la dissolution totale de la spinodale pour l'ensemble des vieillissements mais une dissolution partielle des particules de phase G. Ils en déduisent que, pour les aciers vieillis à 400 °C, la restauration n'est pas totale en raison de la dissolution seulement partielle des précipités de phase G. Danoix et al. [2] attribuent donc à la phase G une contribution au durcissement. Pour les aciers vieillis à 350 °C, le recuit entraîne la dissolution totale de la spinodale et des particules de phase G. Seules de légères traces de fluctuations de concentration en Ni et Si sont détectées. Il en résulte une restauration totale.

Cette revue de l'état de l'art montre que la stabilité thermique des particules de phase G ainsi que leur contribution au durcissement font l'objet de résultats contradictoires. La quantification de la contribution des particules de phase G au durcissement sera étudiée dans le chapitre 4. Le chapitre 3 se concentre sur la caractérisation microstructurale de la ferrite des aciers recuits et donc sur la stabilité thermique des particules de phase G après un recuit. Le traitement de restauration choisi dans ce travail est un traitement de 2 h à 550 °C (équivalent à 30 min à 600 °C [2]) suivi d'une trempe à l'eau.

## II. Effet d'un traitement de recuit pendant 2 h à 550 °C

### 1. Présentation des matériaux

Pour étudier l'effet d'un traitement de restauration sur les aciers austéno-ferritiques, les deux familles d'aciers (avec et sans Mo) ont été étudiées. Les aciers ont été initialement vieillis à 350 °C ou à 400 °C. Le Tableau 10 résume la composition et la teneur en ferrite de chaque acier revieilli. Leur histoire thermique avant vieillissement est identique, c'est-à-dire un recuit de qualité vers 1100 °C, pendant plusieurs heures pour fixer la teneur en ferrite, suivi d'une trempe à l'eau. Le temps de vieillissement avant restauration est indiqué dans le Tableau 10. L'annexe 2 donne la composition nominale des différents aciers étudiés.

**Tableau 10 : Compositions nominales (% pds.) des aciers et teneurs en ferrites calculées. (\*ferrite EMA, voir chapitre 1).**

| Noms (%pds.)  | Famille              | Ni    | Si   | Mo   | Mn   | C    | Cr    | Fe   | Teneur en ferrite EMA(%)* | Vieillissement     |
|---------------|----------------------|-------|------|------|------|------|-------|------|---------------------------|--------------------|
| B-350 [11,12] | <i>Acier avec Mo</i> | 10.40 | 1.20 | 2.50 | 0.70 | 0.03 | 21.00 | Bal. | 17                        | 200 000 h à 350 °C |
| E-350         | <i>Acier sans Mo</i> | 8.47  | 0.81 | 0.18 | 0.44 | 0.03 | 19.87 | Bal. | 13.5                      | 200 000 h à 350 °C |
| C-400         | <i>Acier sans Mo</i> | 8.40  | 0.95 | 0.04 | 0.84 | /    | 20.30 | Bal. | 12                        | 2 400 h à 400 °C   |
| G-400         | <i>Acier avec Mo</i> | 9.61  | 0.94 | 2.64 | 0.82 | 0.03 | 21.68 | Bal. | 33                        | 2400 h à 400 °C    |

Pour le vieillissement à 350 °C, le temps est de 200 000 h pour les aciers B-350 et E-350. Pour le vieillissement à 400 °C, le temps de vieillissement est de 2 400 h pour les aciers C-400 et G-400. Pour le traitement de restauration, l'ensemble de ces aciers vieillis a été recuit pendant 2 h à 550 °C puis trempé à l'eau.

Dans la suite de ce chapitre seule la ferrite a été étudiée. Le Tableau 11 donne la composition de la ferrite pour chaque acier.

**Tableau 11 : Composition de la ferrite (% at) des aciers mesurée en sonde atomique tomographique.**

| Noms (%pds.)  | Famille              | Ni          | Si          | Mo          | Mn          | C           | Cr           | Fe   |
|---------------|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|------|
| B-350 [11,12] | <i>Acier avec Mo</i> | 5.48 ± 0.06 | 2.62 ± 0.04 | 2.57 ± 0.04 | 0.70 ± 0.02 | 0.02 ± 0.01 | 27.51 ± 0.11 | Bal. |
| E-350         | <i>Acier sans Mo</i> | 4.78±0.02   | 1.80±0.01   | 0.20±0.02   | 0.31±0.01   | 0.02±0.01   | 25.25±0.01   | Bal. |
| G-400         | <i>Acier avec Mo</i> | 6.19±0.02   | 2.27±0.02   | 2.09±0.04   | 0.74±0.01   | 0.04±0.01   | 25.98±0.02   | Bal. |
| C-400         | <i>Acier sans Mo</i> | 3.51±0.97   | 2.56 ± 0.02 | 0.03 ± 0.01 | 0.21±0.01   | Trace       | 26.11±0.12   | Bal. |

La ferrite des aciers B-350 et G-400 est riche en Mo et en Ni. La ferrite des aciers C-400 et E-350 qui ne contient pas de Mo est également plus pauvre en Ni.

## 2. Caractérisation de la ferrite après vieillissement

Avant de nous intéresser aux états recuits et de connaître la capacité du matériau à être restauré, nous avons analysé la ferrite des différents aciers vieillis. L'austénite et l'interface ferrite/austénite n'ont pas été étudiées (l'austénite n'évolue pas dans le temps [6,13,14]).

### *a) Mesure de la microdureté de la ferrite*

Le Tableau 12 présente les valeurs de microdureté de la ferrite des différents aciers. La dureté de la ferrite à l'état initial  $HV_{0.05} (t=0)$ , est précisée.

**Tableau 12 : Mesures de la microdureté de la ferrite des différents aciers après le traitement d'hypertrempe et après le vieillissement thermique. \*L'état de réception de l'acier G n'étant pas disponible, la moyenne des duretés initiales des aciers avec Mo a été utilisée comme référence.**

| Noms          | Famille        | $HV_{0.05} (t=0)$ | Etat               | $HV_{0.05} (t)$ | $\Delta HV_{0.05}$ |
|---------------|----------------|-------------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| B-350 [11,12] | <i>Avec Mo</i> | 293 ± 34          | 200 000 h à 350°C  | 774 ± 32        | 481 ± 66           |
| E-350         | <i>Sans Mo</i> | 230 ± 18          | 200 000 h à 350 °C | 484 ± 53        | 254 ± 71           |
| G-400         | <i>Avec Mo</i> | 300* ± 18*        | 2 400 h à 400 °C   | 597 ± 52        | 297 ± 70           |
| C-400 [15,16] | <i>Sans Mo</i> | 256 ± 18          | 2 400 h à 400 °C   | 347 ± 34        | 91 ± 43            |

Le durcissement, pour un même temps et une même température de vieillissement, est plus prononcé pour les aciers avec Mo que pour les aciers sans Mo (acier C-400 et E-350). Ceci est en accord avec la littérature [6,11–16].

### b) Caractérisation de la microstructure

La Figure 51 présente la distribution en Cr et en Ni+Si+Mo+Mn d'une partie des volumes obtenus pour les aciers E-350 et G-400.

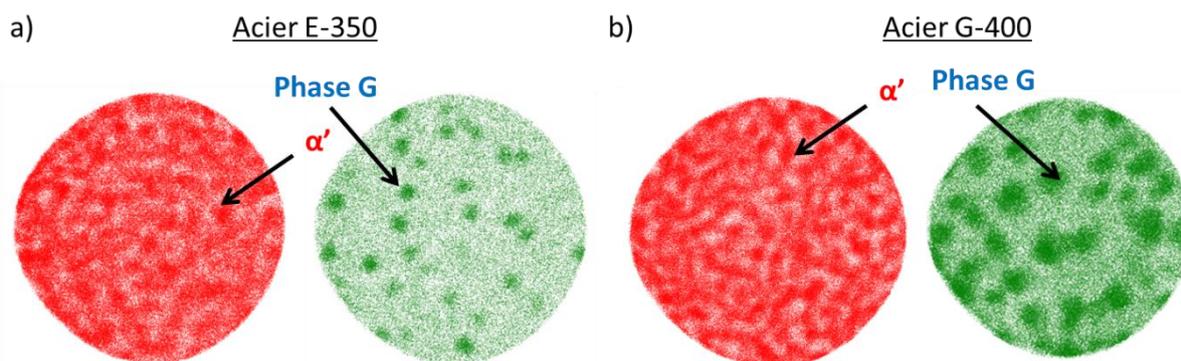


Figure 51 : Distribution des atomes de Cr (en rouge), et distribution des atomes de Ni+Si+Mo+Mn (en vert) dans (a) l'acier E-350 vieilli 200 000 h à 350 °C et (b) l'acier G-400 vieilli 2 400 h à 400 °C. Les volumes présentés sont de  $V=75 \times 75 \times 10 \text{ nm}^3$ .

Pour chaque acier et volume étudié, la structure interconnectée de zones riches en Cr caractéristique de la décomposition spinodale est observée. Des particules de phase G, caractérisées par un enrichissement en Ni, Si, Mo et Mn, sont également observées pour chaque vieillissement. L'état vieilli de chaque acier présente donc une décomposition spinodale et des particules de phase G contrairement à ce qui a été observé en MET après un vieillissement à 350 °C [7]. Les caractéristiques et la composition de chaque phase ont été ensuite mesurées selon les méthodes décrites dans le chapitre 2. Le Tableau 13, ci-dessous, présente les résultats obtenus.

Tableau 13 : Caractérisation par sonde atomique de la décomposition spinodale (longueur d'onde, amplitude, paramètre V) et de la phase G (rayon, densité et fraction volumique des particules). Les valeurs correspondent à la moyenne obtenue sur plusieurs pointes pour chaque état.  $\Delta\text{Cr}$  est définie page 81.

| Noms          | Famille | Décomposition spinodale           |                       |                   | Phase G       |                                    |           |
|---------------|---------|-----------------------------------|-----------------------|-------------------|---------------|------------------------------------|-----------|
|               |         | $\lambda_{\alpha'}$ (nm)          | $\Delta\text{Cr}$ (%) | $V_{\text{init}}$ | $R_G$ (nm)    | $N_v$ ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) | $F_v$ (%) |
| B-350 [11,12] | Avec Mo | $6.5 \pm 0.6$                     | $58.37 \pm 1.1$       | 0.99              | $1.6 \pm 0.2$ | $46 \pm 5$                         | 8.6       |
| E-350         | Sans Mo | $5.1 \pm 1.1$                     | $51.1 \pm 0.3$        | 0.89              | $1.5 \pm 0.4$ | $9.8 \pm 1.0$                      | 1.1       |
| G-400         | Avec Mo | $5.4 \pm 0.9$                     | $51.1 \pm 0.3$        | 0.76              | $3.0 \pm 0.9$ | $9.9 \pm 0.2$                      | 4.7       |
| C-400         | Sans Mo | Non caractérisé en sonde atomique |                       |                   |               |                                    |           |

La décomposition spinodale de l'acier G-400 (avec Mo) vieilli 2 400 h à 400 °C en est au même stade d'avancement que celle de l'acier E-350 (sans Mo) vieilli 200 000 h à 350 °C la longueur d'onde et l'amplitude sont identiques et ce malgré des conditions de vieillissement différentes. L'acier B-350 (avec Mo) vieilli 200 000 h à 350 °C présente la décomposition spinodale la plus avancée.

L'acier avec Mo B-350 présente une densité de particules de phase G cinq fois supérieure à celle de l'acier E-350 sans Mo vieilli dans les mêmes conditions en raison de sa concentration en éléments G-gènes supérieure. Ces résultats sont en accord avec les précédentes études [6,15,17–19].

La Figure 52 présente la distribution en taille des précipités de phase G dans l'acier E-350 et l'acier G-400. L'acier E-350 a une distribution en taille de particules plus étroite et décalée vers les petites tailles que celle de l'acier G pour une même densité de particules.

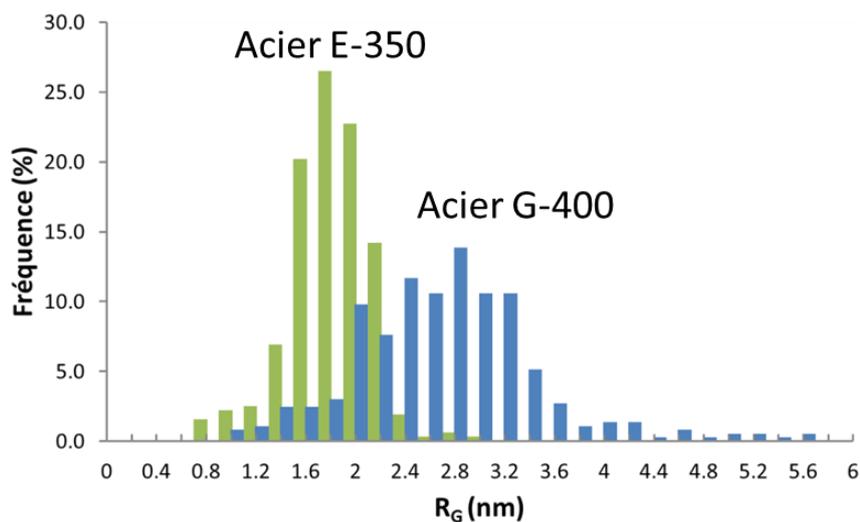


Figure 52 : Distribution du rayon des précipités de phase G observées dans la ferrite des aciers E-350 (en vert) et G-400 (en bleu).

Le Tableau 14 présente la composition des particules de phase G pour les différents aciers. La mesure de la composition des particules a été effectuée par une érosion à cœur (voir chapitre 2).

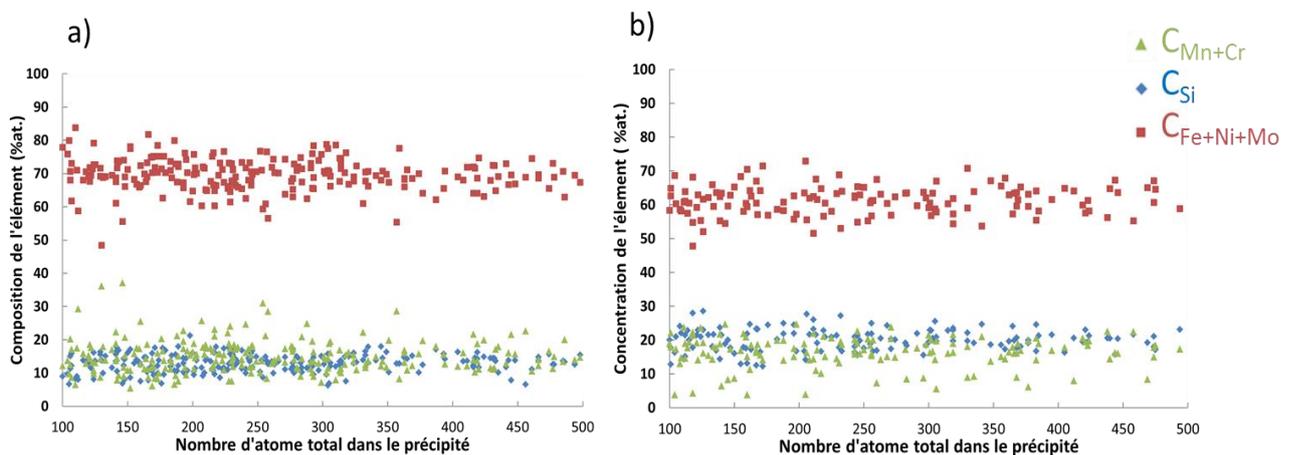
**Tableau 14 : Composition (%at.) des particules de phase G pour les différents aciers vieillis. Du V et du Cu ont également été détectés à des teneurs inférieures à 0.1 %at.**

| Aciers | Famille       | Vieillissement     | Ni           | Si           | Mn           | Mo          | Cr           | Fe           | P         |
|--------|---------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-----------|
| B-350  | Acier avec Mo | 200 000 h à 350 °C | 33.20 ± 1.50 | 16.10 ± 1.20 | 6.80 ± 0.80  | 5.20 ± 0.70 | 9.60 ± 0.90  | 28.4 ± 1.5   | 0.7 ± 0.3 |
| E-350  | Acier sans Mo | 200 000 h à 350 °C | 31.53 ± 0.52 | 11.75 ± 0.38 | 3.81 ± 0.23  | 0.37 ± 0.07 | 11.16 ± 0.37 | 40.83 ± 0.68 | 0.4 ± 0.1 |
| G-400  | Acier avec Mo | 2400 h à 400 °C    | 39.75 ± 0.61 | 18.25 ± 0.48 | 10.06 ± 0.38 | 6.43 ± 0.31 | 8.58 ± 0.35  | 15.53 ± 0.45 | 0.9 ± 0.1 |

Au vu des résultats, les particules observées après un traitement à 400 °C de l'acier G-400 sont plus riches en Ni et Si, Mn et Mo et pauvres en Cr et Fe.

Les particules de l'acier B-350 avec Mo sont plus riches en Ni, Si Mn, Mo et 1.5 fois plus pauvres en Fe que les particules de l'acier E-350 sans Mo vieilli dans les mêmes conditions. La différence de composition des particules entre les aciers avec et sans Mo a été mentionnée également par Emo et al. [15,16]. Les particules de phase G étudiées sont également enrichies en phosphore, élément présent à 0.1 %at. maximum dans la matrice de ferrite.

La Figure 53 présente la concentration des éléments au cœur des particules en fonction du nombre d'atomes dans chaque précipité pour les aciers E-350 et G-400. Ce traitement permet de vérifier que les précipités ont tous la même composition et que deux populations de particules ne sont pas présentes.



**Figure 53 : Concentration en Ni+Mo, Si et Mn+Cr dans chaque précipité (a) pour la ferrite de l'acier E-350 vieilli 200 000 h à 350 °C et (b) de l'acier G-400 vieilli 2 400 h à 400 °C en fonction du nombre d'atomes dans chaque précipité.**

Au vu de la distribution de composition, les particules apparaissent homogènes en composition.

Le Tableau 15 présente le ratio des concentrations de Ni+Mo+Fe par rapport à la concentration en Si et à celle de Mn+Cr au sein des particules de phase G des différents aciers.

**Tableau 15 : Comparaison des ratios de composition des particules de phase G pour les différents aciers par rapport aux ratios théoriques de la phase G.**

| Acier   | Famille | $\frac{C_{Ni+Mo+Fe}}{C_{Si}}$ | $\frac{C_{Ni+Mo+Fe}}{C_{Mn+Cr}}$ |
|---|---------|-------------------------------|----------------------------------|
| B-350   | Avec Mo | 4.1                           | 4.1                              |
| E-350   | Sans Mo | 6.2                           | 4.8                              |
| G-400   | Avec Mo | 3.4                           | 3.3                              |
| Valeurs théoriques<br>(Ni, Mo, Fe) <sub>16</sub> Si <sub>7</sub> (Mn, Cr) <sub>6</sub><br>[20,21] | /       | 2.3                           | 2.7                              |

Les ratios ont été obtenus à partir des concentrations mesurées dans le Tableau 14. Les aciers avec Mo (B-350 et G-400) ont des rapports de concentration quasi identiques. Le ratio de composition des particules de phase G de l'acier G-400 est plus proche des valeurs théoriques (Tableau 15). Les particules de phase G de l'acier E-350 sont différentes. La différence est principalement due aux concentrations en Si et Fe ce qui entraîne un ratio  $\frac{C_{Ni+Mo+Fe}}{C_{Si}}$  pour les particules de phase G dans la ferrite de l'acier E-350 pratiquement 1.5 fois supérieur à celui des particules de l'acier B-350 dans les mêmes conditions de vieillissement. Il faut noter qu'ici nous obtenons deux populations de particules mais il ne s'agit pas d'un artefact de sonde car les particules des aciers B-350 et E-350 ont la même taille.

### **3. Caractérisation de l'état recuit et comparaison**

Ces aciers vieillis ont été ensuite recuits pendant 2 h à 550 °C puis trempés à l'eau. Un échantillon de l'acier G-400 recuit a été recuit une deuxième fois pendant 8 h à 550 °C puis trempé à l'eau.

#### ***a) Caractérisation mécanique***

Le Tableau 16 résume l'ensemble des mesures de microdureté effectuées sur la ferrite des aciers régénérés. La variation de microdureté de la ferrite entre l'état vieilli et recuit ( $\Delta HV_{(vieilli - recuit)} = HV_{vieilli} - HV_{recuit}$ ) est également donnée.

**Tableau 16 : Mesure de la microdureté de la ferrite des différents aciers après le traitement de restauration de 2 h à 550 °C ( $HV\alpha_{\text{recuit}}$ ). Sont également indiqués les écarts de dureté  $\Delta HV_{(\text{vieilli} - \text{recuit})}$  et  $\Delta HV_{0,05} = HV\alpha_{\text{recuit}} - HV_{0,05} (t=0)$ . \* L'état de réception de l'acier G n'étant pas disponible, la moyenne des microduretés initiales des aciers avec Mo a été utilisée comme référence.**

| Noms                | $HV\alpha$ à $t_v=0h$ | Vieillisement                            | $HV\alpha_{\text{recuit}}$ | $\Delta HV_{0,05}$ | $\Delta HV_{(\text{vieilli} - \text{recuit})}$ |
|---------------------|-----------------------|--|----------------------------|--------------------|--|
| Acier B-350 [16,17] | $293 \pm 34$          | 200 000 h à 350 °C<br>+ 2 h à 550 °C     | $315 \pm 43$               | $22 \pm 77$        | $459 \pm 75$                                   |
| Acier E-350         | $230 \pm 18$          | 200 000 h à 350 °C<br>+ 2 h à 550 °C     | $227 \pm 53$               | 0                  | $257 \pm 106$                                  |
| Acier G-400         | $300^* \pm 18^*$      | 2 400 h à 400 °C<br>+ 2 h à 550 °C       | $384 \pm 59$               | $84 \pm 77$        | $213 \pm 111$                                  |
| Acier G-400         | $300^* \pm 18^*$      | 2 400 h à 400 °C<br>+ 2 h + 8 h à 550 °C | $352 \pm 28$               | $52 \pm 46$        | $245 \pm 80$                                   |
| Acier C-400         | $256 \pm 18$          | 2 400 h à 400 °C<br>+ 2 h à 550 °C       | $224 \pm 14$               | 0 (-32)            | $123 \pm 48$                                   |

Après recuit, chaque acier présente une diminution de la microdureté de la ferrite, signe d'un changement microstructural au sein de la ferrite comme attendu. Une diminution de microdureté de 123  $HV_{0,05}$  pour l'acier C-400 et jusqu'à 459  $HV_{0,05}$  pour l'acier B-350 est mesurée. Deux réponses mécaniques au traitement de restauration sont observées comme dans la littérature [2,3,5-7] :

- Les aciers sans Mo (aciers E-350 et C-400) voient la microdureté totalement restaurée ;
- A l'inverse, les aciers avec Mo (aciers B-350 et G-400) ont été partiellement restaurés. Néanmoins la restauration est plus prononcée pour l'acier B-350.

La réponse au recuit dépend donc principalement de la composition des aciers.

Des essais de résilience KCU à 20 °C ont été effectués par EDF sur les aciers G-400 et E-350 régénérés. Après recuit, la résilience de l'acier G augmente de 2.5 à 21.4 daJ/cm<sup>2</sup>. La valeur après recuit est quasi-comparable à la valeur de l'état non vieilli initial (23.5 daJ/cm<sup>2</sup>), montrant que le matériau retrouve sa ductilité d'origine. Le même comportement pour l'acier E-350 a été observé. La résilience évolue de 10.9 à 25.6 daJ/cm<sup>2</sup> de l'état vieilli à l'état recuit. Les essais de résilience, en plus des essais de microdureté confirment donc que les matériaux ont bien été régénérés pour un traitement de recuit 2 h à 550 °C.

**b) Caractérisation de la microstructure**

La Figure 54 illustre la distribution en Cr et en Ni+Si pour les aciers E-350 et G-400 avant et après restauration.

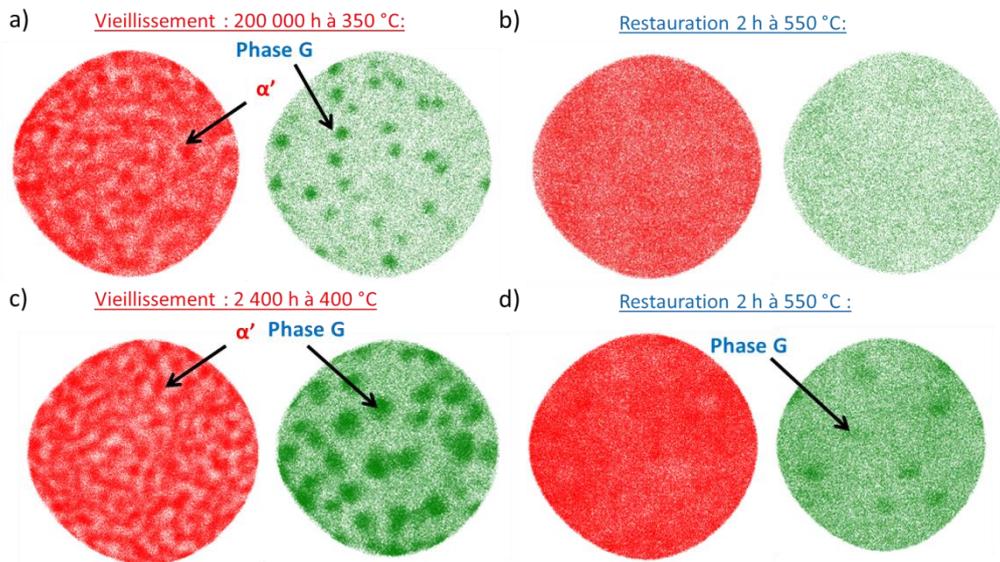


Figure 54 : Distribution des atomes de Cr en rouge et des atomes de Ni et Si en vert dans l'acier E-350 (a) vieilli et (b) recuit 2 h à 550 °C et dans l'acier G-400 (c) vieilli et (d) recuit 2 h à 550 °C.  $V=75 \times 75 \times 10 \text{ nm}^3$

Le Tableau 17 présente les résultats obtenus après traitement des volumes recuits pour les différents aciers.

Tableau 17 : Caractérisation par sonde atomique de la décomposition spinodale et de la phase G des aciers recuits 2 h à 550 °C ou 10 h à 550 °C. Les valeurs correspondent à la moyenne obtenue sur différentes pointes pour chaque état.

| Noms       | Vieillescence                          | Famille       | Décomposition spinodale |                     | Phase G                    |                                    |           |
|------------|--|---------------|-------------------------|---------------------|----------------------------|------------------------------------|-----------|
|            |  |               | $V_{\text{init}}$       | $V_{\text{recuit}}$ | $R_G$ (nm)                 | $N_v$ ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) | $F_v$ (%) |
| C-régénéré | 2 400 h à 400 °C<br>+ 2 h à 550 °C     | Acier sans Mo | /                       | 0.16                | Dissolution des particules |                                    |           |
| E-régénéré | 200 000 h à 350 °C<br>+ 2 h à 550 °C   | Acier sans Mo | 0.89                    | 0.12                | Dissolution des particules |                                    |           |
| B-régénéré | 200 000 h à 350 °C<br>+ 2 h à 550 °C   | Acier avec Mo | 0.99                    | 0.10                | 1.9±0.2                    | 2,5±0.3                            | 2         |
| G-régénéré | 2 400 h à 400 °C<br>+ 2 h à 550 °C     | Acier avec Mo | 0.76                    | 0.13                | 2.3±0.6                    | 4.4±0.2                            | 0.9       |
| G-régénéré | 2 400 h à 400 °C +<br>2 h+8 h à 550 °C | Acier avec Mo | 0.76                    | 0.09                | 2.1±1.4                    | 2.5±0.2                            | 0.8       |

Après application du traitement de restauration, plus aucune fluctuation de Cr n'est observée (Tableau 17 et Figure 54), le paramètre V caractérisant la distribution du Cr a fortement diminué et est proche d'une valeur d'un état de réception (0.20 pour l'acier C étudié par Emo [16]). En accord avec Danoix et al. [2], le traitement de restauration de 2 h à 550 °C permet d'avoir une dissolution totale des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  au moins lorsque la longueur d'onde initiale est inférieure à 6 nm. En ce qui concerne la phase G, deux conclusions sont à noter :

- Dissolution complète pour les aciers sans Mo ;
- Dissolution partielle pour les aciers avec Mo.

Ainsi, il est possible d'expliquer les deux réponses mécaniques observées dans la section précédente :

- La restauration complète de l'acier E-350 est liée à la dissolution totale des particules de phase G et des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$ , (Figure 54b). Le même mécanisme a eu lieu pour l'acier C-400. Un test de Thuvander [22] (voir chapitre 2) a été effectué pour caractériser la répartition des éléments G-gènes (Ni+Si+Mn) pour l'acier E-350. Comme illustré Figure 55, la répartition du Ni, Si, Mo et Mn éléments G-gènes, est homogène dans l'acier sans Mo. Ceci signe l'absence de précipitation.

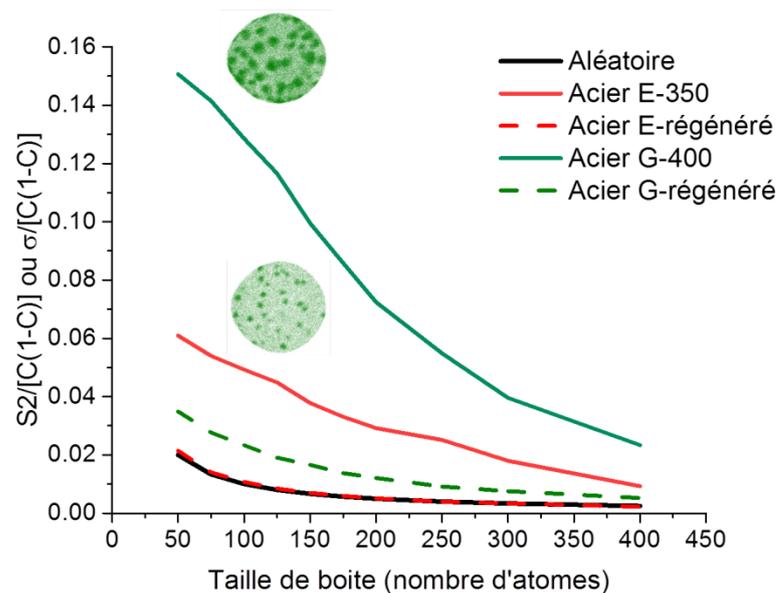


Figure 55 : Mise en évidence de la répartition des éléments G-gènes dans les aciers avant et après recuit. S2 (largeur de la distribution de fréquence de la concentration en Ni+Si+Mo+Mn expérimentale) et  $\sigma$  (largeur de la distribution binomiale) en fonction du nombre d'atomes par bloc dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques vieillis et régénérés 2 h à 550 °C.

- La restauration incomplète des aciers avec Mo est due à une dissolution partielle de la phase G, la décomposition spinodale étant entièrement dissoute. Cette dissolution partielle des particules de phase G est caractérisée par la diminution de la densité de  $(9.9 \pm 0.2) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  à  $(4.4 \pm 0.2) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ , du rayon de  $3.0 \pm 0.9 \text{ nm}$  à  $2.3 \pm 0.6 \text{ nm}$  et

de la fraction volumique de 4.7 % à 0.9 % des particules pour l'acier G-400 (Figure 54d et Tableau 17). La répartition des éléments G-gènes dans l'acier G-400, après restauration (Figure 55) montre une diminution de l'écart avec la courbe binomiale, signe d'une dissolution partielle, mais montre toujours une répartition inhomogène. Pour l'acier B-350, la dissolution partielle des particules de phase G est caractérisée par une diminution de la densité (divisée par 16) et de la fraction volumique mais pas du rayon des particules.

Le fait que la densité de particules diminue ainsi que le rayon des particules, indique un phénomène de dissolution plutôt que de coalescence. Pour le vérifier, un recuit supplémentaire de 8 h a été effectué sur l'acier G-régénéré 2 h. La Figure 56 compare la distribution en taille des particules entre l'état vieilli et recuit 2 h puis entre l'état recuit 2 h et l'état recuit 2 h+8 h.

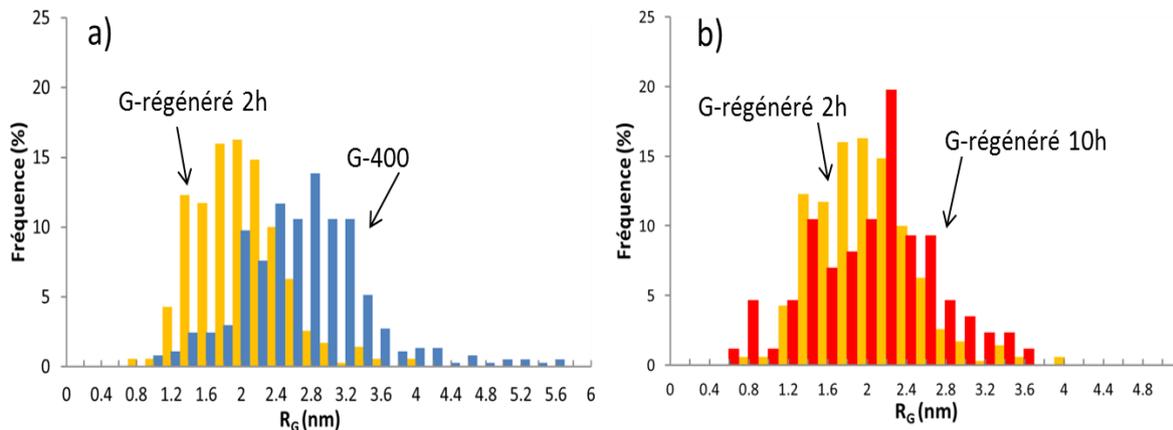


Figure 56 : (a) Distribution en taille des précipités de phase G pour l'acier G recuit 2 h à 550 °C (en jaune) et distribution en taille après un vieillissement de 2 400 h à 400 °C (en bleu). (b) Distribution en taille des précipités pour l'acier G recuit 2 h à 550 °C (en jaune) et distribution après un recuit de 10 h à 550 °C (en rouge).

Si la Figure 56a montre bien une diminution en taille des particules de phase G dans la ferrite de l'acier G associée à une dissolution après un traitement de restauration de 2 h, une faible modification de taille (rayon et dispersion) est observée pour une restauration de 8 h supplémentaires (Figure 56b). La restauration de 8 h a bien entraîné une diminution par deux de la densité de particules mais sans modification notable du rayon.

En plus des paramètres spatiaux des particules, la composition à cœur des particules a été mesurée pour les aciers avec Mo. Le Tableau 18 présente les résultats de ces analyses.

**Tableau 18 : Composition (%at.) des particules de phase G pour les différents aciers après application du traitement de régénération.**

|                 | Etat de restauration | Ni                         | Si       | Mn      | Mo        | Cr       | Fe       | P         |
|-----------------|----------------------|----------------------------|----------|---------|-----------|----------|----------|-----------|
| B-régénéré      | 2 h à 550 °C         | 33.2±1.8                   | 19.8±1.6 | 6.9±0.9 | 9.2±1.1   | 13.7±1.3 | 14.7±1.4 | 1.40±0.50 |
| C et E régénéré | 2 h à 550 °C         | Dissolution des particules |          |         |           |          |          |           |
| G-régénéré      | 2 h à 550 °C         | 31.7±0.6                   | 18.5±0.5 | 8.5±0.4 | 8.1±0.4   | 13.7±0.4 | 17.0±0.5 | 1.48±0.16 |
| G-régénéré      | 2 h + 8 h à 550 °C   | 36.5±1.1                   | 21.4±0.9 | 7.6±0.6 | 9.38±0.69 | 11.6±0.8 | 11.2±0.7 | 1.36±0.28 |

La composition à cœur des particules de phase G se trouve aussi modifiée par le traitement de recuit. Dans le cas de l'acier G-régénéré 2 h les particules sont moins riches en Ni (-8 %at) qu'avant recuit, alors que, la teneur en Ni est identique pour B-régénéré (Tableau 14 et Tableau 18). En ce qui concerne le recuit de 2 h+8 h de l'acier G, les particules de phase G se sont enrichies en Ni (+4 %at), Si (+3 %at) et Mo (+1 %at) par rapport au recuit de 2 h. Ces résultats interpellent au moins sur un point : après 2 h de recuit les particules de phase G voient la teneur en Ni diminuer alors qu'après 8 h de recuit supplémentaires la teneur augmente à nouveau sans toutefois dépasser la concentration avant recuit. Cette variation à la baisse et la hausse est surprenante. Il n'est pas possible à ce stade d'expliquer pourquoi.

#### **4. Comparaison avec la littérature et conclusions**

Le recuit de 2 h à 550 °C permet la restauration d'au moins 70 % des propriétés mécaniques quels que soient le temps et la température de vieillissement. Si notre étude et celles de la littérature [3,5,6] ont les mêmes conclusions sur les propriétés mécaniques après recuit, la description des microstructures obtenues est différente.

Notre étude confirme que le traitement de restauration de 2 h à 550 °C permet la dissolution de la décomposition spinodale quelle que soit la famille de l'acier. Les particules de phase G quant à elles ne sont pas systématiquement dissoutes. Dans les aciers sans Mo les particules de phase G se dissolvent totalement quelle que soit la température de vieillissement initial pour les temps de vieillissement étudiés ( $\leq 200\ 000$  h à 350 °C et  $\leq 2\ 400$  h à 400 °C). Dans les aciers avec Mo les particules de phase G se dissolvent partiellement. Ceci est la raison de la restauration partielle des propriétés mécaniques. Ces résultats montrent donc que les particules de phase G sont plus difficiles à dissoudre dans les aciers avec Mo. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette observation :

- A 350 °C : Pour un même vieillissement, (ex : 200 000 h à 350 °C) les particules de phase G des aciers sans Mo sont environ 4 fois moins denses et sont moins riches en éléments G-gènes (Ni, Si, Mo et Mn) que celles observées dans les aciers avec Mo

alors qu'elles ont la même taille. La densité et/ou la composition différente de particules de phase G semblent être à l'origine de la différence.

- A 400 °C : la stabilité plus importante des particules formées à 400 °C pourrait être la signature d'une structure cristallographique différente. En effet, Matsukawa et al. [23] et Hamaoka et al. [24,25] ont montré par des études en SAT et MET que les particules de phase G dans la ferrite ont une structure cristallographique qui évolue avec le temps de vieillissement. Aux temps courts, les particules sont cubique centré, tout comme la matrice, puis deviennent cubique à faces centrées durant le vieillissement (voir chapitre 1). Ce changement cristallographique a été observé dès 2 500 h à 400 °C pour les aciers avec Mo [24,25]. Or Yamada et al. [7] constatent que les particules de phase G ne se dissolvent pas pour des vieillissements supérieurs à 10 000 h à 400 °C dans le cas des aciers avec Mo. Ces particules détectées, comme étant des particules cubiques à faces centrées, apparaissent stables à 550 °C. Dans notre étude, seul l'acier G (acier avec Mo vieilli 2 400 h à 400 °C) a atteint ce temps de vieillissement. Les particules non dissoutes sont donc peut être des particules cubique à faces centrées. Les particules cubiques à faces centrées étant stables à 550 °C, cela expliquerait également la stabilité des particules de phase G de l'acier G régénéré 8 h supplémentaires à 550 °C. Enfin la dissolution partielle des particules de phase G de l'acier B (acier avec Mo) peut être aussi due à la même raison : à 200 000 h à 350 °C les particules de phase G pourraient être cubique à faces centrées. Il est intéressant de noter qu'en temps équivalent de vieillissement 200 000 h à 350 °C est supérieur à 2400 h à 400 °C. Malheureusement, seules des analyses en sonde atomique ont été effectuées et elles ne permettent pas la caractérisation de la structure cristalline. La caractérisation cristallographique est une des perspectives de ce travail.

Ce changement de structure pourrait également expliquer les observations contradictoires entre nos travaux et ceux de Chung et al. [3,6] et Li et al. [5] pour les aciers sans Mo. En effet, contrairement à nos observations, Chung et al. [3,6] et Li et al. [5] observent, en MET, une précipitation de particules de phase G intacte après un recuit de 1 h à 550 °C. Si les particules sont dissoutes après 2 h comme nous l'observons, elles devraient en partie l'être au bout de 1 h. Il s'avère que les particules de phase G observées par Chung et al. [3,6] et Li et al. [5] ont été formées à 400 °C par des vieillissements de 10 000 h alors que dans notre cas le vieillissement est de 2 400 h seulement. Sachant que le changement cristallographique pour les particules de phase G dans les aciers sans Mo a été observé dès 10 000 h à 400 °C [23], il est possible que le changement de structure explique ici aussi les différences observées.

Pour résumer, d'un point de vue industriel, pour les aciers sans Mo et avec Mo qui subissent un vieillissement à une température maximale de 325°C pour une durée de moins de 500 000h (60 000 h à 350 °C < 200 000 h à 350 °C), la restauration apparait comme une très bonne solution pour augmenter la durée de vie des composants en aciers austéno-ferritiques.

### III. Cinétique de vieillissement

Un revieillissement après restauration a été entrepris. Cette étude a pour but de caractériser la cinétique de vieillissement de la décomposition spinodale et de la phase G ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques lorsque la microstructure initiale possède des particules de phase G non totalement dissoutes par le traitement de restauration à 550 °C. La précipitation initiale, qui appauvrit la matrice en Ni, Si, Mn et Mo, pourrait entraîner un retard cinétique de la décomposition par exemple. En effet, le Ni est connu pour influencer l'évolution de la décomposition spinodale [26] et ces éléments sont à l'origine de la précipitation de la phase G. Les échantillons de l'acier G-régénéré 2 h à 550 °C (qui contiennent encore de la phase G mais plus de spinodale) ont été vieillis à 325 °C pendant 1 000 h et 2 400 h, à 400 °C pendant 300 h et 2 400 h.

#### 1. Caractérisation des propriétés mécaniques

La Figure 57 illustre l'évolution de la microdureté de la ferrite de l'acier G revieilli et également la résilience à 20 °C en fonction du temps de revieillissement calculé en temps équivalent à 323 °C.

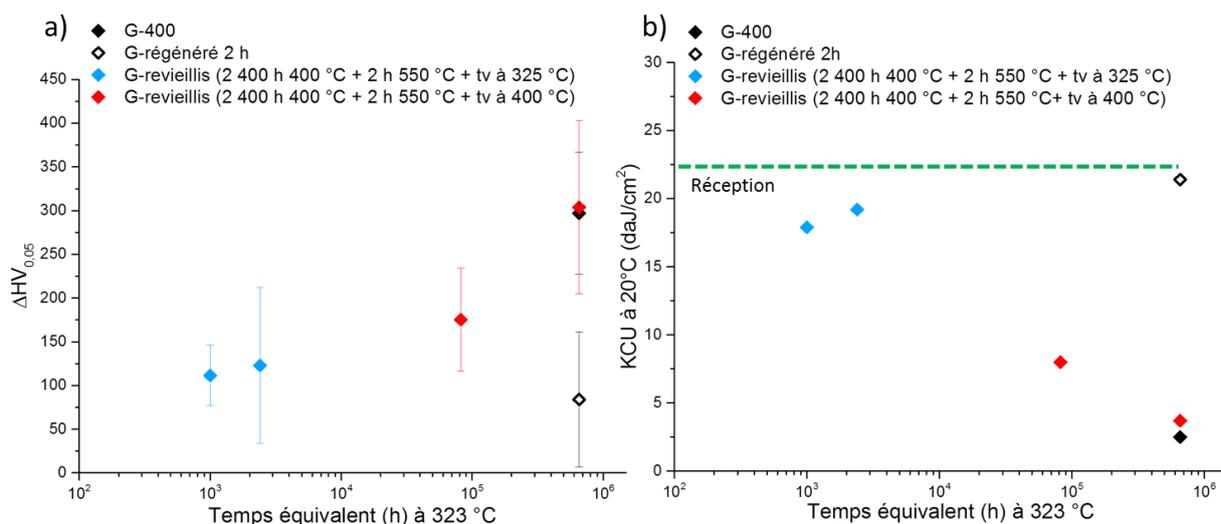


Figure 57 : Evolution en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C de (a) la microdureté de la ferrite et (b) de la résilience KCU pour l'acier G-400 vieilli 2 400 h à 400 °C (en noir), régénéré 2 h à 550 °C (en noir et blanc) et revieilli à 325 °C (en bleu) et à 400 °C (en rouge) après un recuit de 2 h à 550 °C de l'état vieilli 2 400 h à 400 °C.

Après vieillissement, la microdureté et la résilience de l'état 2 400 h à 400 °C/régénéré/2 400 h à 400 °C sont quasi-identiques à celles mesurées après 2 400 h à 400 °C. La restauration ne semble donc pas influencer les cinétiques de vieillissement de la dureté et de la résilience à 400 °C jusqu'à 2 400 h.

## 2. Caractérisation de la décomposition spinodale

Les résultats concernant les propriétés mécaniques suggèrent que la microstructure est donc très proche voir identique à celle observée initialement à l'état vieilli avant recuit et vieillissement. Les échantillons vieillis 300 h et 2 400 h à 400 °C ont été analysés en sonde. La Figure 58 résume les longueurs d'onde de décomposition et l'amplitude mesurées pour ces états de vieillissement. Le

Tableau 19 donne la composition des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  dans l'état vieilli et dans l'état vieilli 300 h et 2 400 h à 400 °C.

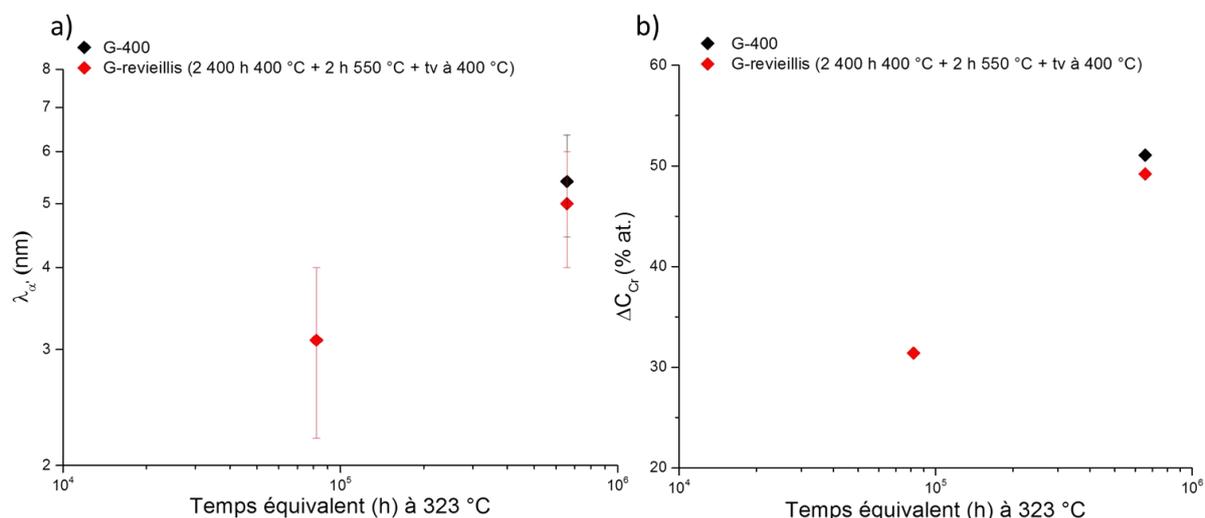


Figure 58 : Evolution de (a) la longueur d'onde de décomposition et (b) de l'amplitude en fonction du temps de vieillissement équivalent pour l'acier G pour les différents vieillissements thermiques indiqués dans la légende.

Tableau 19 : Composition (%at.) des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  ou de la matrice des aciers G régénérés puis vieillis.

| Vieillessement                                     | Phase     | Ni      | Si      | Mn      | Mo      | Cr       | P         | Cu, C et V | Fe       |
|--|-----------|---------|---------|---------|---------|----------|-----------|------------|----------|
| 2 400 h à 400 °C                                   | $\alpha'$ | 2.6±0.1 | 2.2±0.1 | 0.4±0.1 | 2.7±0.1 | 58.8±0.2 | 0.06±0.01 | 0.1±0.1    | 32.9±0.2 |
|  | $\alpha$  | 4.3±0.1 | 0.9±0.1 | 0.2±0.1 | 1.3±0.1 | 7.7±0.2  | 0.03±0.02 | 0.2±0.1    | 85.1±0.2 |
| 2 400 h à 400 °C + 2 h à 550 °C + 300 h à 400 °C   | $\alpha'$ | 4.7±0.1 | 2.4±0.1 | 0.8±0.1 | 2.5±0.1 | 43.5±0.2 | 0.07±0.01 | 0.2±0.1    | 45.8±0.2 |
|  | $\alpha$  | 4.2±0.1 | 1.4±0.1 | 0.4±0.1 | 1.4±0.1 | 12.1±0.2 | 0.07±0.01 | 0.2±0.1    | 80.2±0.2 |
| 2 400 h à 400 °C + 2 h à 550 °C + 2 400 h à 400 °C | $\alpha'$ | 2.8±0.1 | 2.2±0.1 | 0.6±0.1 | 2.6±0.1 | 56.0±0.2 | 0.08±0.01 | 0.1±0.1    | 35.4±0.2 |
|  | $\alpha$  | 3.4±0.1 | 1.0±0.1 | 0.2±0.1 | 1.4±0.1 | 6.8±0.2  | 0.07±0.01 | 0.2±0.1    | 86.8±0.2 |

La décomposition spinodale de l'état régénéré puis revieilli 2 400 h à 400 °C est caractérisée par la même longueur d'onde, amplitude et composition des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  que la décomposition spinodale de l'état vieilli 2 400 h à 400 °C. L'ensemble de ces paramètres montre que la présence de phase G à l'état initial n'influence pas ou peu l'évolution de la décomposition spinodale.

Au cours de la cinétique de revieillisement, la composition des zones  $\alpha$  et des zones  $\alpha'$  montre une diminution en Ni, Si et Mn liée à la précipitation des particules de phase G. Pour les autres éléments (Mo, P, Cu, C et V), leur concentrations dans les zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  restent identiques compte tenu des incertitudes de mesure.

### 3. Caractérisation de la phase G

La répartition spatiale et la fraction volumique des particules de phase G de chaque volume revieilli a été analysée. Le Tableau 20 résume l'ensemble des paramètres spatiaux des particules de phase G.

**Tableau 20 : Mesures moyennes des caractéristiques des particules de phase G dans l'acier G vieilli, régénéré puis revieilli 300 h et 2 400 h à 400 °C.**

| Vieillisement                                  | $R_G$ (nm) | Densité ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) | Fv (%) |
|--|------------|--------------------------------------|--------|
| 2 400h à 400 °C                                | 3.0±0.9    | 9.9±0.2                              | 4.7    |
| 2 400 h à 400 °C+2 h à 550 °C                  | 2.3±0.6    | 4.4±0.2                              | 0.9    |
| 2 400 h à 400 °C+2 h à 550 °C+300 h à 400 °C   | 2.9±0.6    | 4.2±0.4                              | 1.6    |
| 2 400 h à 400 °C+2 h à 550 °C+2 400 h à 400 °C | 3.4±0.9    | 3.7±0.2                              | 3.9    |

Une analyse de la distribution des rayons des particules de phase G de l'état revieilli pendant 300 h et 2 400 h à 400 °C a été effectuée. Les histogrammes des distributions sont donnés Figure 59.

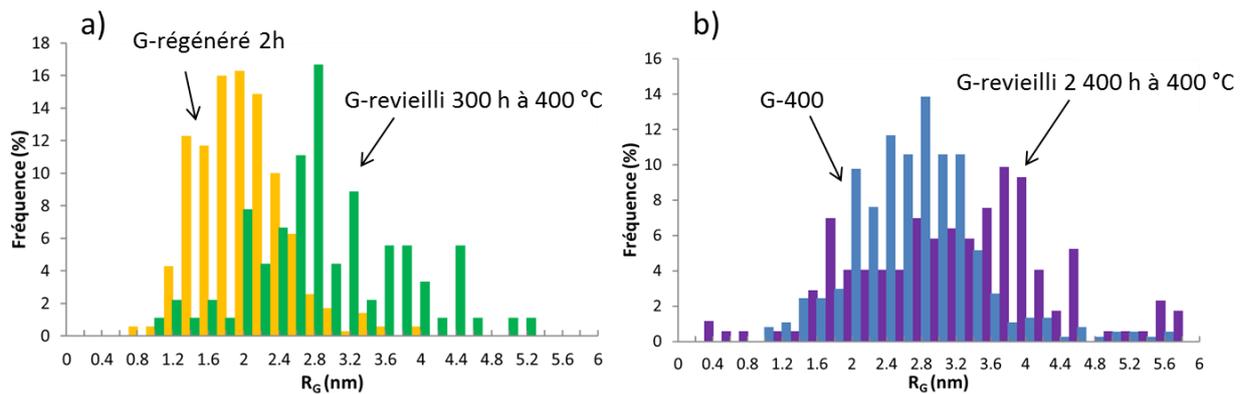


Figure 59 : (a) Distribution en taille des précipités pour l'acier G régénéré 2 h à 550 °C (en jaune) et distribution après restauration et vieillissement 300 h à 400 °C (en vert). (b) Distribution de la taille des précipités pour l'acier vieilli 2 400 h à 400 °C (en bleu) et distribution des particules dans l'acier régénéré 2 h à 550 °C puis vieilli 2 400 h à 400 °C (en violet).

La densité de particules ne varie quasiment pas au cours du vieillissement à 400 °C (Tableau 20). Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation :

- L'existence de deux populations de phase G : une qui correspond aux particules préexistantes (population 1) qui seraient en régime de coalescence. La diminution de la densité de ces particules serait compensée par la germination-croissance de nouvelles particules de phase G (population 2)
- La poursuite de la croissance de la population 1.

Le rayon moyen des particules augmente dès 300 h à 400 °C. La distribution de fréquence à 300 h ne met pas en évidence la présence de deux populations de phase G. De plus d'après la littérature [24], il faut un temps d'incubation pour la précipitation de la phase G. Ce temps est supérieur à 1 000 h à 400 °C pour un acier avec Mo [24], temps supérieur à 300 h, pour voir apparaître les premières particules de phase G (dans notre cas une population 2). A 300 h, seule la poursuite de la croissance de la population 1 a donc lieu.

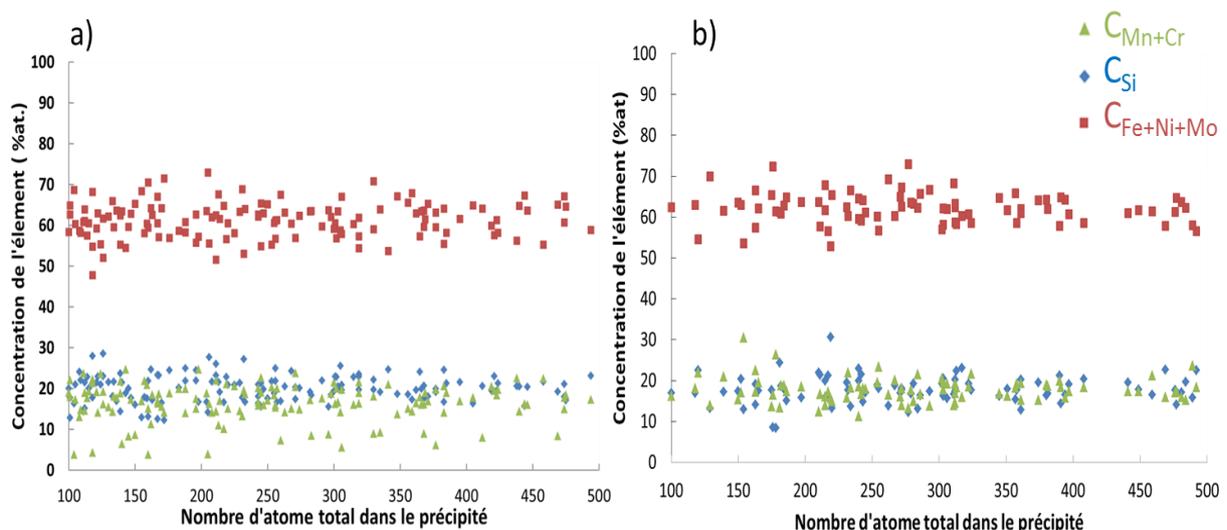
Après 2 400 h, la distribution est plus large. Alors qu'elle s'étale vers les plus grands rayons, les classes de petite taille sont toujours présentes. Ces particules de petite taille peuvent être associées soit à la germination tardive de particules de phase G soit à la coalescence. La statistique n'est pas suffisante pour conclure. De même, l'augmentation de fraction volumique ne permet pas de conclure puisque elle s'explique par les deux hypothèses. Il est à noter que la fraction volumique de phase G demeure inférieure à celle du traitement initial de 2 400 h à 400 °C, tout comme la densité. Par contre, la taille est un peu plus grande en raison de la croissance des particules préexistantes. La composition des particules est donnée dans le Tableau 21.

**Tableau 21 : Compositions (%at.) des particules de phase G pour les différentes conditions de vieillissements de l'acier G.**

| Vieillisement                                     | Ni       | Si       | Mn       | Mo        | Cr       | Fe       | P       |
|---|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|---------|
| 2 400h 400 °C                                     | 39.8±0.6 | 18.3±0.5 | 10.1±0.4 | 6.4±0.3   | 8.6±0.4  | 15.5±0.5 | 0.9±0.1 |
| 2 400 h<br>400 °C+2 h<br>550 °C                   | 31.7±0.6 | 18.5±0.5 | 8.5±0.4  | 8.1±0.4   | 13.7±0.4 | 17.0±0.5 | 1.5±0.2 |
| 2 400 h<br>400 °C+2 h<br>550 °C+300 h<br>400 °C   | 33.7±0.7 | 16.3±0.6 | 8.0±0.4  | 9.8 ± 0.5 | 13.5±0.6 | 15.8±0.6 | 1.6±0.2 |
| 2 400 h<br>400 °C+2 h<br>550 °C+2 400 h<br>400 °C | 38.7±0.4 | 18.8±0.3 | 8.6±0.2  | 8.9±0.2   | 10.5±0.3 | 12.0±0.3 | 1.4±0.1 |

La restauration avait entraîné une diminution de la teneur à cœur en Ni, Mn et l'augmentation de la concentration en Mo, Fe, Cr et P. Après 2 400 h à 400 °C, les particules retrouvent leur concentration en Ni d'avant restauration mais pas leur concentration en Mn. Les particules se sont enrichies en Mo et en P lorsqu'elles ont subi le traitement de restauration et les particules ont conservés cette augmentation alors que la concentration des éléments de la matrice Fe et Cr dans les particules a diminué pendant le revieillisement. La teneur en Mn des particules n'évolue pas au cours du revieillisement, elle reste identique entre l'état régénéré et l'état vieilli.

La Figure 60 présente la concentration des éléments à cœur en fonction du nombre d'atomes pour l'acier G vieilli et revieilli 2 400 h à 400 °C.



**Figure 60 : Concentration en Ni, Si et Mn+Mo dans chaque précipité pour l'acier G (a) vieilli 2 400 h à 400 °C et (b) régénéré 2 h à 550 °C puis vieilli 2 400 h à 400 °C en fonction nombre d'atomes au sein des particules.**

Tout comme la distribution en taille des particules, les données obtenues ne montrent pas de réelle différence de composition entre l'acier G vieilli et l'acier G régénéré puis revieilli 2 400 h à 400 °C. Si deux populations de particules existent, elles ont la même composition.

## IV. Conclusions et perspectives

Un traitement de recuit pendant 2 h à 550 °C sur des aciers inoxydable austéno-ferritiques a été testé. Suite à ce recuit sur des aciers vieillis à différents temps et températures, deux comportements ont été mis en évidence selon la composition :

- Pour les aciers sans Mo et donc moins riches en Ni, l'intégralité des propriétés mécaniques a été restaurée après traitement. Cette restauration est liée à la dissolution totale de la décomposition spinodale et des particules de phase G qui se développaient aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  ;
- Pour les aciers avec Mo et plus riches en Ni, la dissolution de la décomposition spinodale est totale, celle des particules de phase G est partielle. Le taux de restauration est donc partiel. Il dépend de la densité des particules de phase G restant après recuit.

Il est suggéré que cette différence de cinétique de dissolution des particules de phase G entre les aciers avec Mo et sans Mo est liée à la différence de densité et/ou de composition des particules et/ou de la structure cristallographique des particules. Un traitement de restauration plus long (8 h supplémentaire) réalisé sur un acier vieilli à 400 °C, n'a pas permis de dissolution supplémentaire des particules. Les particules semblent même stables et s'enrichir en éléments G-gènes. Une des perspectives sur ce point est d'augmenter la statistique de mesure en étudiant un autre acier avec Mo et également de pratiquer un traitement de restauration plus long (20 h par exemple) pour confirmer cette tendance. La transformation cristallographique de cubique centré à cubique à faces centrées des particules de phase G durant le vieillissement, mis en avant dans la littérature [23–25], nécessite d'être caractérisée. Ce changement apparaît comme une explication probable de la dissolution beaucoup moins importante des particules de phase G qui ont été formées à 400 °C ou aux temps très longs à 350 °C.

Après revieillissement, la présence de particules de phase G préexistantes n'influence pas la cinétique de décomposition spinodale jusqu'à 2 400 h à 400 °C. La décomposition spinodale de l'acier revieilli a les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, amplitude et composition) que lors du vieillissement initial à 2 400 h 400 °C. La fraction volumique de phase G après revieillissement de 2 400 h à 400 °C demeure inférieure à celle du traitement initial de 2 400 h à 400 °C tout comme la densité. Par contre la taille des particules est un peu plus grande. Il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence ou non de deux populations de particules de phase G.

Les vieillissements à 400 °C étant moins représentatif des conditions de service (phase G moins dense, plus grosse qu'à 350 °C et probablement de structure différente), il serait

intéressant de valider cette étude de revieillissement sur une cinétique d'un acier vieilli à 350 °C puis régénéré et revieilli.

Enfin, pour expliquer quantitativement la différence de restauration entre le vieillissement à 350 °C et 400 °C pour les aciers avec Mo, il a été nécessaire de caractériser le durcissement induit par les particules de phase G car dans les deux cas, cette phase était présente après restauration mais dans des proportions différentes. Ce travail est présenté dans le chapitre 4.

## V. Bibliographie

- [1] W. Xiong, P. Hedström, M. Selleby, J. Odqvist, M. Thuvander, Q. Chen, An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments, *Calphad*. 35 (2011) 355–366. doi:10.1016/j.calphad.2011.05.002.
- [2] F. Danoix, P. Bas, J.P. Massoud, M. Guttman, P. Auger, Atom probe and transmission electron microscopy study of reverted duplex stainless steels, *Appl. Surf. Sci.* 67 (1993) 348–355. doi:10.1016/0169-4332(93)90337-B.
- [3] H.M. Chung, O.K. Chopra, Kinetics and Mechanism of Thermal Aging Embrittlement of Duplex Stainless Steels, Argonne National Lab., IL (USA), 1987. <https://www.osti.gov/scitech/biblio/5856937>.
- [4] A. Houssaye, Etude de différents traitements de restauration sur la dureté et la microstructure de la ferrite dans des aciers duplex, Rapport de stage, 2014.
- [5] S.L. Li, H.L. Zhang, Y.L. Wang, S.X. Li, K. Zheng, F. Xue, X.T. Wang, Annealing induced recovery of long-term thermal aging embrittlement in a duplex stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A*. 564 (2013) 85–91. doi:10.1016/j.msea.2012.11.046.
- [6] H.M. Chung, T.R. Leax, Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3,CF8, and CF8M duplex stainless steels, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 249–262. doi:10.1179/mst.1990.6.3.249.
- [7] T. Yamada, S. Okano, H. Kuwano, Mechanical property and microstructural change by thermal aging of SCS14A cast duplex stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 350 (2006) 47–55. doi:10.1016/j.jnucmat.2005.11.008.
- [8] J. Bourgoïn, Stabilité structurale des aciers moules austeno-ferritiques pour circuits primaires de réacteurs à eau pressurisée : essais de regeneration de la structure et de restauration des propriétés de résilience, Rapport, (1990).
- [9] J.-O. Andersson, B. Sundman, Thermodynamic properties of the Cr-Fe system, *Calphad*. 11 (1987) 83–92. doi:10.1016/0364-5916(87)90021-6.
- [10] X. Xu, J. Odqvist, M.H. Colliander, M. Thuvander, A. Steuwer, J.E. Westraadt, S. King, P. Hedström, Structural Characterization of Phase Separation in Fe-Cr: A Current Comparison of Experimental Methods, *Metall. Mater. Trans. A*. (2016) 1–11. doi:10.1007/s11661-016-3800-4.
- [11] S. Novy, Mécanismes de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austénoferritiques, PhD., Rouen, 2009.
- [12] C. Pareige, S. Novy, S. Sallet, P. Pareige, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years), *J. Nucl. Mater.* 411 (2011) 90–96. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.01.036.
- [13] A. Trautwein, Influence of long time aging of CF8 and CF8M cast steel at temperatures between 300 and 500°C on the impact toughness and the structure properties, *AFS Int. Cast Met. J.* 6 (1981) 43-54.
- [14] S. Bonnet, J. Bourgoïn, J. Champredonde, D. Guttman, M. Guttman, Relationship between evolution of mechanical properties of various cast duplex stainless steels and metallurgical and aging parameters: outline of current EDF programmes, in: *Mater. Sci. Technol.*,6, (1990) 221–229.

- [15] C. Pareige, J. Emo, S. SAILLET, C. Domain, P. Pareige, Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 383–389. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.06.017.
- [16] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, PhD, Rouen, 2014.
- [17] P. Auger, F. Danoix, A. Menand, S. Bonnet, J. Bourgoïn, M. Guttmann, Atom probe and transmission electron microscopy study of aging of cast duplex stainless steels, in: *Mater. Sci. Technol.*, 1990: pp. 301–313.
- [18] M. Miller, J. Bentley, APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 285.
- [19] F. Danoix, P. Auger, Atom Probe Studies of the Fe–Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review, *Mater. Charact.* 44 (2000) 177–201. doi:10.1016/S1044-5803(99)00048-0.
- [20] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4533–4540. doi:10.1023/A:1018669217124.
- [21] S. Li, Y. Wang, X. Wang, F. Xue, G-phase precipitation in duplex stainless steels after long-term thermal aging: A high-resolution transmission electron microscopy study, *J. Nucl. Mater.* 452 (2014) 382–388. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.05.069.
- [22] M. Thuvander, H.-O. Andrén, K. Stiller, Q.-H. Hu, A statistical method to detect ordering and phase separation by APFIM, *Ultramicroscopy.* 73 (1998) 279–285. doi:10.1016/S0304-3991(97)00168-X.
- [23] Y. Matsukawa, T. Takeuchi, Y. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama, Y. Nagai, The two-step nucleation of G-phase in ferrite, *Acta Mater.* 116 (2016) 104–113. doi:10.1016/j.actamat.2016.06.013.
- [24] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Effects of aging temperature on G-phase precipitation and ferrite-phase decomposition in duplex stainless steel, *Philos. Mag.* 92 (2012) 4354–4375. doi:10.1080/14786435.2012.707340.
- [25] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Accurate determination of the number density of G-phase precipitates in thermally aged duplex stainless steel, *Philos. Mag.* 92 (2012) 2716–2732. doi:10.1080/14786435.2012.674222.
- [26] J.E. Brown, G.D.W. Smith, Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single- and dual-phase Fe-Cr-Ni alloys, *Surf. Sci.* 246 (1991) 285–291. doi:10.1016/0039-6028(91)90428-U.

## **Chapitre 4 : Durcissement et contribution mécanique des transformations de phases**

La compréhension des mécanismes de vieillissement des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés est un point clé qui doit permettre la prévision des comportements à long terme de certains composants du circuit primaire comme les coudes moulés ainsi que l'élaboration de matériaux plus performants pour les futures applications. S'il a été montré que le vieillissement de ces aciers est principalement dû à l'évolution de la décomposition spinodale, il a également été observé que le vieillissement est plus rapide dans les aciers qui sont le siège d'une précipitation intense de la phase G i.e. dans les aciers riches en Mo et en Ni [1–4]. Cependant, jusqu'à ce jour, la contribution de la phase G sur le durcissement n'est pas parfaitement définie, l'ensemble des auteurs [4–9] n'étant pas en accord sur son rôle comme déjà abordé dans le chapitre 3. Or, il est important de quantifier le rôle de cette phase afin de pouvoir prévoir l'évolution des propriétés mécaniques des différents aciers. Pour ce faire, ce chapitre va détailler le lien entre les propriétés mécaniques et les microstructures des aciers inoxydables austéno-ferritiques. La microstructure de différents aciers vieillis à différents temps et température sera caractérisée par sonde atomique tomographique. Pour les propriétés mécaniques, différents modèles de durcissement seront utilisés pour quantifier le rôle de la phase G et de la décomposition spinodale sur le durcissement de la ferrite.

Le sommaire de ce chapitre est donné ci-dessous :

|  |     |
|--|-----|
| I. Etat de l'art sur le durcissement des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés et de la contribution de chaque phase .....   | 125 |
| II. Présentation des matériaux.....  | 126 |
| III. Caractérisation de la ferrite des différents aciers .....   | 127 |
| 1. Caractérisation mécanique .....   | 127 |
| 2. Caractérisation microstructurale .....  | 128 |
| IV. Corrélation entre la microstructure et la dureté.....  | 133 |
| 1. Rappels des formules des modèles de durcissement.....   | 133 |
| 2. Détermination des forces d'obstacles – Paramétrage des modèles de durcissement.<br>.....  | 134 |
| 3. Rationalisation de la différence d'augmentation de la microdureté entre les aciers avec Mo et sans Mo. Effet de la phase G .....  | 137 |
| 4. Rationalisation de la différence d'augmentation de microdureté des aciers G-400, H-400, H-350 et I-400. Effet de la phase G ..... | 141 |
| 5. Etude de la contribution de la phase G dans la littérature.....   | 142 |
| V. Conclusions et perspectives .....   | 147 |
| VI. Bibliographie .....  | 148 |

## I. Etat de l'art sur le durcissement des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés et de la contribution de chaque phase

Durant le vieillissement thermique, la ferrite des aciers avec Mo (et plus de Ni) apparaît toujours plus dure que celle des aciers sans Mo [2,3,10,11]. Plusieurs études essaient d'expliquer l'écart de dureté absolue ou de résilience entre ces aciers [7,12–15]. Du point de vue de la microstructure, les aciers avec plus de Mo (CF3M/CF8M) contenant plus d'éléments G-gènes (Ni et Mo) possèdent une densité de précipités de phase G plus importante, 10 fois plus, que les aciers sans Mo (CF3/CF8) [1–3,11,13,16–19] et également une cinétique de décomposition plus rapide [1,10,17,22]. Les transformations de phase évoluant en synergie [10,11,22,23] au sein des aciers au cours du vieillissement ne permettent pas de décorrélérer leur influence sur les propriétés mécaniques. L'écart de durcissement de la ferrite des aciers peut être donc dû à la fois à la décomposition spinodale plus développée ou à la précipitation de phase G plus importante.

Comme décrit dans le chapitre 3, certains auteurs [5,6,8,9,11] ont tenté d'aborder la question en utilisant des traitements de recuit dont le but était de dissoudre la décomposition spinodale et ainsi obtenir seulement la contribution de la phase G sur les propriétés mécaniques. Pour rappel, les principales conclusions obtenues par ces auteurs [5,6,8,9,11] sont les suivantes :

- Pour les aciers sans Mo, [6,9,11], un recuit de 1 h à 550 °C entraîne une restauration complète des propriétés due à la dissolution totale de la décomposition spinodale. Les particules de phase G étant intactes après le recuit. Ils en déduisent que les particules de phase G ont un rôle négligeable ;
- Pour les aciers avec Mo, un recuit de 30 min à 600 °C ou de 1 h à 550 °C entraîne une restauration partielle des propriétés pour les aciers vieillis préalablement à 400 °C [5,8]. Danoix et al. [5] montrent que l'acier est partiellement restauré car des particules de la phase G subsistent. Ces auteurs concluent que la phase G a un rôle non négligeable sur le durcissement.

Notre étude présentée au chapitre 3 a permis de mettre en évidence que le niveau de restauration des propriétés est liée à la densité de particules de phase G restantes. Plus la densité restante de particules de phase G est faible, plus les aciers sont restaurés après recuit, ce qui tend à démontrer le rôle de cette phase sur les propriétés mécaniques. En plus de notre étude, plusieurs études supposent un rôle de la phase G non négligeable sur le durcissement afin d'expliquer la différence de dureté dans les aciers LEAN [12,14,24] ou dans les autres aciers inoxydables austéno-ferritiques [7,13,25] observés. Il apparaît maintenant nécessaire de quantifier le rôle de la phase G sur le durcissement. Cette quantification devrait permettre d'expliquer les différents résultats de la littérature ainsi que les résultats du chapitre 3.

## II. Présentation des matériaux

Plusieurs matériaux ont été étudiés : des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés et la coulée ferritique. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques ont tous subi un traitement de qualité entre 1050 °C et 1100 °C pendant plusieurs heures suivies d'une hypertrempe pour fixer la teneur en ferrite. Ces aciers ont ensuite été vieillissés pendant différents temps et à différentes températures. Le Tableau 22 donne l'ensemble des traitements thermiques de vieillissement effectués leur teneur en ferrite. La composition nominale est donnée dans l'annexe 2. Il faut noter que, l'acier ferritique I-400 est une coulée ferritique de composition moyenne à celle de la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques étudiés.

**Tableau 22 : Conditions de vieillissement des aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés caractérisés ainsi que leur teneur en ferrite. (\*ferrite EMA, voir chapitre 1).**

| Noms             | Famille       | Ferrite EMA (%)<br>* | Temps de vieillissement (h)                               | Température de vieillissement (°C) |
|------------------|---------------|----------------------|---|------------------------------------|
| A-350<br>[10,17] | Acier avec Mo | 29.5                 | 2 500 - 75 000  | 350                                |
| A-325<br>[10,17] |               |                      | 72 000  | 325                                |
| B-350<br>[10,17] | Acier avec Mo | 17                   | 100 000 - 200 000   | 350                                |
| B régénéré       |               |                      | 200 000 h à 350 °C + 2 h 550 °C                           |                                    |
| C-350 [1,22]     | Acier sans Mo | 12                   | 2 500 - 100 000   | 350                                |
| D-300<br>[10,17] | Acier avec Mo | 21                   | 90 000 – 200 000  | 300                                |
| E-350            | Acier sans Mo | 13.5                 | 30 000 - 200 000  | 350                                |
| F-350            | Acier sans Mo | 13.5                 | 30 000 - 100 000  | 350                                |
| G-400            | Acier avec Mo | 28.5                 | 2 400   | 400                                |
| G régénérés      |               |                      | 2 400 h à 400 °C + 2 h 550 °C et +10 h 550 °C             |                                    |
| G revieillis-400 |               |                      | 2 400 h à 400 °C + 2 h 550 °C + 300 h et 2 400 h à 400 °C |                                    |
| H-350            | Acier avec Mo | 19.6                 | 30 000  | 350                                |
| H-400            |               |                      | 30 000  | 400                                |
| I-350            | Ferritique    | 100                  | 2 500   | 350                                |
| I-400            |               |                      | 10 000  | 400                                |

### III. Caractérisation de la ferrite des différents aciers

#### 1. Caractérisation mécanique

L'écart de dureté de la ferrite,  $\Delta HV_{0,05}$ , est la différence entre la dureté à l'état de réception et l'état vieilli comme suit,  $\Delta HV_{0,05} = HV_{0,05}(t) - HV_{0,05}(t=0)$ . L'évolution de  $\Delta HV_{0,05}$  de la ferrite des différents aciers est donnée Figure 61.

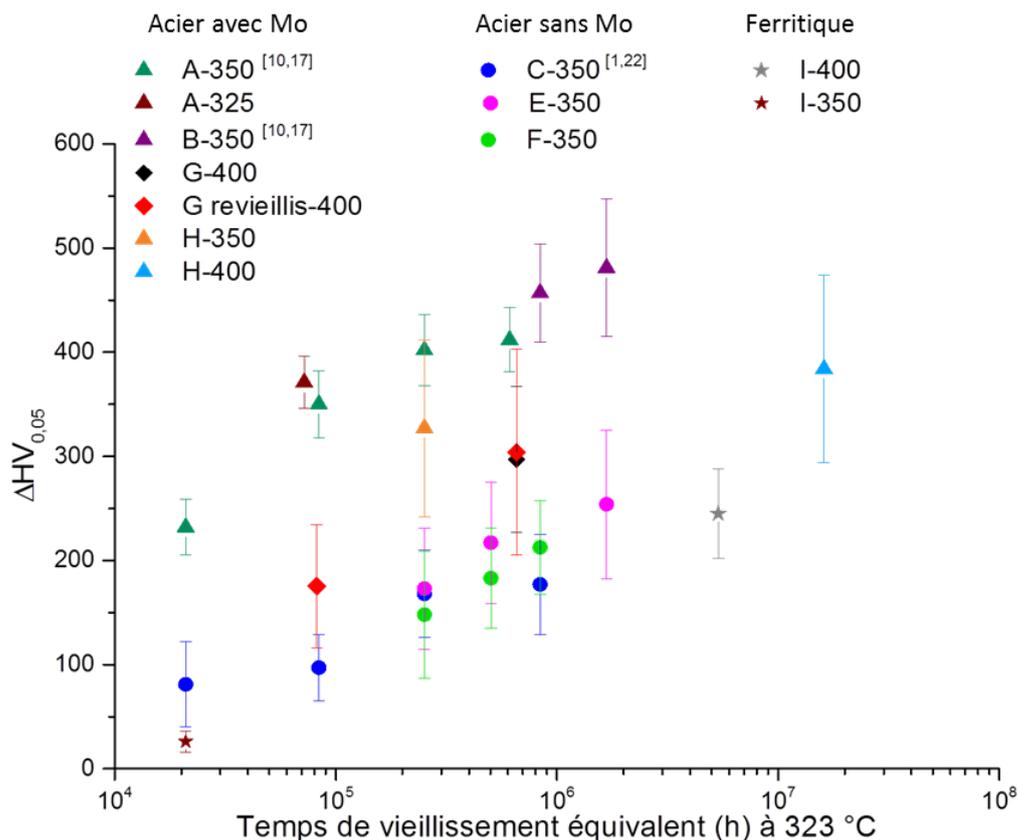


Figure 61 : Evolution de  $\Delta HV_{0,05}$  de la ferrite en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C pour différents aciers inoxydables austéno-ferritiques et la coulée ferritique.

En accord avec la littérature [2,3,10,26], l'évolution de  $\Delta HV_{0,05}$  de la ferrite dépend principalement de la composition de l'acier. Les aciers riches en Mo durcissent plus que les aciers sans Mo. Les aciers G-400, G revieillis-400, H-350 et H-400 apparaissent comme des exceptions avec une évolution intermédiaire entre les aciers sans Mo et avec Mo. La coulée ferritique I (I-350 et I-400) a une évolution qui suit celles des aciers sans Mo. Pourtant, ces aciers sont des aciers avec Mo, il est donc attendu que leurs  $\Delta HV_{0,05}$  de la ferrite suive l'évolution des autres aciers avec Mo. Ces comportements seront expliqués dans la suite de ce chapitre.

## 2. Caractérisation microstructurale

Le Tableau 23 résume la composition de la ferrite de chaque acier.

**Tableau 23 : Compositions de la ferrite (%at.) des aciers étudiés.**

| Noms (%at.)      | Famille           | Ni        | Si         | Mo         | Mn        | C         | Cr           | Fe   |
|------------------|-------------------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|--------------|------|
| A-350<br>[10,17] | <i>Avec Mo</i>    | 5.42±0.06 | 2.59±0.04  | 2.09±0.04  | 0.54±0.02 | Trace     | 27.38±0.12   | Bal. |
| A-325<br>[10,17] |                   |           |            |            |           |           |              |      |
| B-350<br>[10,17] | <i>Avec Mo</i>    | 5.48±0.06 | 2.62±0.04  | 2.57±0.04  | 0.70±0.02 | 0.02±0.01 | 27.51 ± 0.11 | Bal. |
| B régénéré       |                   |           |            |            |           |           |              |      |
| C-350<br>[1,22]  | <i>Sans Mo</i>    | 3.51±0.97 | 2.56 ±0.02 | 0.03 ±0.01 | 0.21±0.01 | Trace     | 26.11±0.12   | Bal. |
| D-300<br>[10,17] | <i>Avec Mo</i>    | 6.42±0.06 | 2.46±0.04  | 1.88±0.03  | 0.45±0.02 | Trace     | 28.34±0.11   | Bal. |
| E-350            | <i>Sans Mo</i>    | 4.78±0.02 | 1.80±0.01  | 0.20±0.02  | 0.31±0.01 | 0.02±0.01 | 25.25±0.01   | Bal. |
| F-350            | <i>Sans Mo</i>    | 4.40±0.03 | 1.74±0.01  | 0.14±0.02  | 0.32±0.01 | 0.03±0.01 | 26.06±0.03   | Bal. |
| G-400            | <i>Avec Mo</i>    | 6.19±0.02 | 2.27±0.02  | 2.09±0.04  | 0.74±0.01 | 0.04±0.01 | 25.98±0.02   | Bal. |
| G régénérés      |                   |           |            |            |           |           |              |      |
| G revieillis-400 |                   |           |            |            |           |           |              |      |
| H-350            | <i>Avec Mo</i>    | 5.70±0.09 | 2.45±0.05  | 2.08±0.2   | 0.46±0.02 | 0.17±0.02 | 24.52±0.05   | Bal. |
| H-400            |                   |           |            |            |           |           |              |      |
| I-350            | <i>Ferritique</i> | 5.86±0.01 | 2.73±0.01  | 2.14±0.01  | 0.46±0.01 | Trace     | 24.96±0.02   | Bal. |
| I-400            |                   |           |            |            |           |           |              |      |

L'ensemble des données obtenues en sonde atomique tomographique est donné dans le Tableau 24. Un rappel bibliographique [10,17,20,22] des valeurs obtenues en sonde atomique tomographique sur l'acier A-350, B-350 et C-350 est donné Annexe 3.

**Tableau 24 : Caractéristiques des transformations de phase au sein de la ferrite des différents aciers inoxydables austéno-ferritiques obtenues par sonde atomique dans le cadre de cette thèse. La longueur d'onde et l'amplitude pour la décomposition spinodale ; le rayon et la densité pour la précipitation de la phase G sont donnés pour les différents aciers aux différentes températures de vieillissement. Chaque acier est selon sa microstructure classé dans un groupe. (I-SG : acier avec une décomposition spinodale et une précipitation de phase G, II-G : acier avec seulement une précipitation de phase G et III-S : acier avec seulement une décomposition spinodale). La variation de microdureté de la ferrite est également donnée.**

| Acier           | Groupe | Famille    | Vieillessement  | Décomposition spinodale |                | Phase G                             |            | $\Delta HV_{0.05}$ de la ferrite |
|-----------------|--------|------------|---|-------------------------|----------------|-------------------------------------|------------|----------------------------------|
|                 |        |            |   | $\Delta Cr$ (%at)       | $\lambda$ (nm) | Densité ( $\times 10^{23} m^{-3}$ ) | $R_G$ (nm) |                                  |
| A-325           | I-SG   | Avec Mo    | 72 000 h à 325 °C   | 26.8±1.0                | 4.1±1.0        | 69.0±3.0                            | 1.0± 0.2   | 371±25                           |
| D-325           | I-SG   | Avec Mo    | 90 000 h à 300 °C   | 41.3±0.4                | 3.5±0.8        | 60.0±3.0                            | 0.9± 0.2   | 327±85                           |
| D-325           | I-SG   | Avec Mo    | 200 000 h à 300 °C  | 43.4±1.0                | 3.9±1.0        | 62.0±3.0                            | 1.1± 0.2   | 384±90                           |
| E-350           | I-SG   | Sans Mo    | 30 000 h à 350 °C   | 42.7±0.3                | 4.0±0.9        | 9.1±0.6                             | 1.1± 0.6   | 173±58                           |
| E-350           | I-SG   | Sans Mo    | 60 000 h at 350°C   | 45.2±0.2                | 4.0±0.9        | 9.9±0.6                             | 1.4± 0.6   | 217±58                           |
| E-350           | I-SG   | Sans Mo    | 200 000 h à 350°C   | 51.1±0.3                | 5.1±1.1        | 9.7±0.8                             | 1.5±0.8    | 254±71                           |
| F-350           | I-SG   | Sans Mo    | 60 000 h à 350 °C   | 49.3±0.2                | 4.4±0.8        | 1.3±0.4                             | 0.9±0.4    | 183±48                           |
| F-350           | I-SG   | Sans Mo    | 100 000 h à 350 °C  | 47.7±0.4                | 5.2±0.8        | 4.5±0.6                             | 1.2±0.6    | 213±45                           |
| G-400           | I-SG   | Avec Mo    | 2 400 h à 400 °C  | 51.1±0.3                | 5.4±0.9        | 9.9±0.2                             | 3.0±0.9    | 297±70                           |
| H-350           | I-SG   | Avec Mo    | 30 000 h à 350 °C   | 47.5±0.3                | 5.2±1.2        | 26.5±3.0                            | 1.9±0.8    | 327±85                           |
| H-400           | I-SG   | Avec Mo    | 30 000 h à 400 °C   | 62.4±0.1                | 7.6±2.0        | 1.0±0.02                            | 7.0±2.0    | 384±90                           |
| G revieilli-400 | I-SG   | Avec Mo    | 2 400 h à 400 °C +<br>2 h à<br>550 °C+300 h à<br>400 °C   | 31.4±0.3                | 3.2±0.9        | 4.1±0.4                             | 2.9±0.6    | 175±59                           |
| G revieilli-400 | I-SG   | Sans Mo    | 2 400 h à 400 °C +<br>2 h à<br>550 °C+2 400 h à<br>400 °C | 49.2±0.3                | 5.0±1.0        | 3.7±0.2                             | 3.4±0.9    | 304±99                           |
| G régénéré      | II-G   | Sans Mo    | 2 400 h à 400 °C +<br>2h à 550 °C                         | /                       | /              | 4.4±0.2                             | 2.3±0.6    | 84±77                            |
| G régénéré      | II-G   | Sans Mo    | 2 400 h à 400 °C +<br>10 h à 550 °C                       | /                       | /              | 2.5±0.2                             | 2.1±1.4    | 52±46                            |
| B régénéré      | II-G   | Sans Mo    | 200 000 h à 350 °C<br>+ 2 h à 550 °C                      | /                       | /              | 2.5±0.3                             | 1.9±0.7    | 23±77                            |
| F-350           | III-S  | Sans Mo    | 30 000 h at 350 °C  | 36.7±0.3                | 4.1±0.8        | /                                   | /          | 148±61                           |
| I-350           | III-S  | Ferritique | 2 500 h à 350 °C  | /                       | /              | /                                   | /          | 26±19                            |
| I-400           | III-S  | Ferritique | 10 000 h at 400 °C  | 55.0±0.2                | 6.1±1.3        | /                                   | /          | 245±43                           |

*a) Décomposition spinodale et précipitation de la phase G*

La Figure 62 présente l'évolution de la longueur d'onde et de l'amplitude en fonction du vieillissement en temps équivalent à 323 °C pour les différents aciers inoxydables austéno-ferritiques étudiés et pour la coulée ferritique.

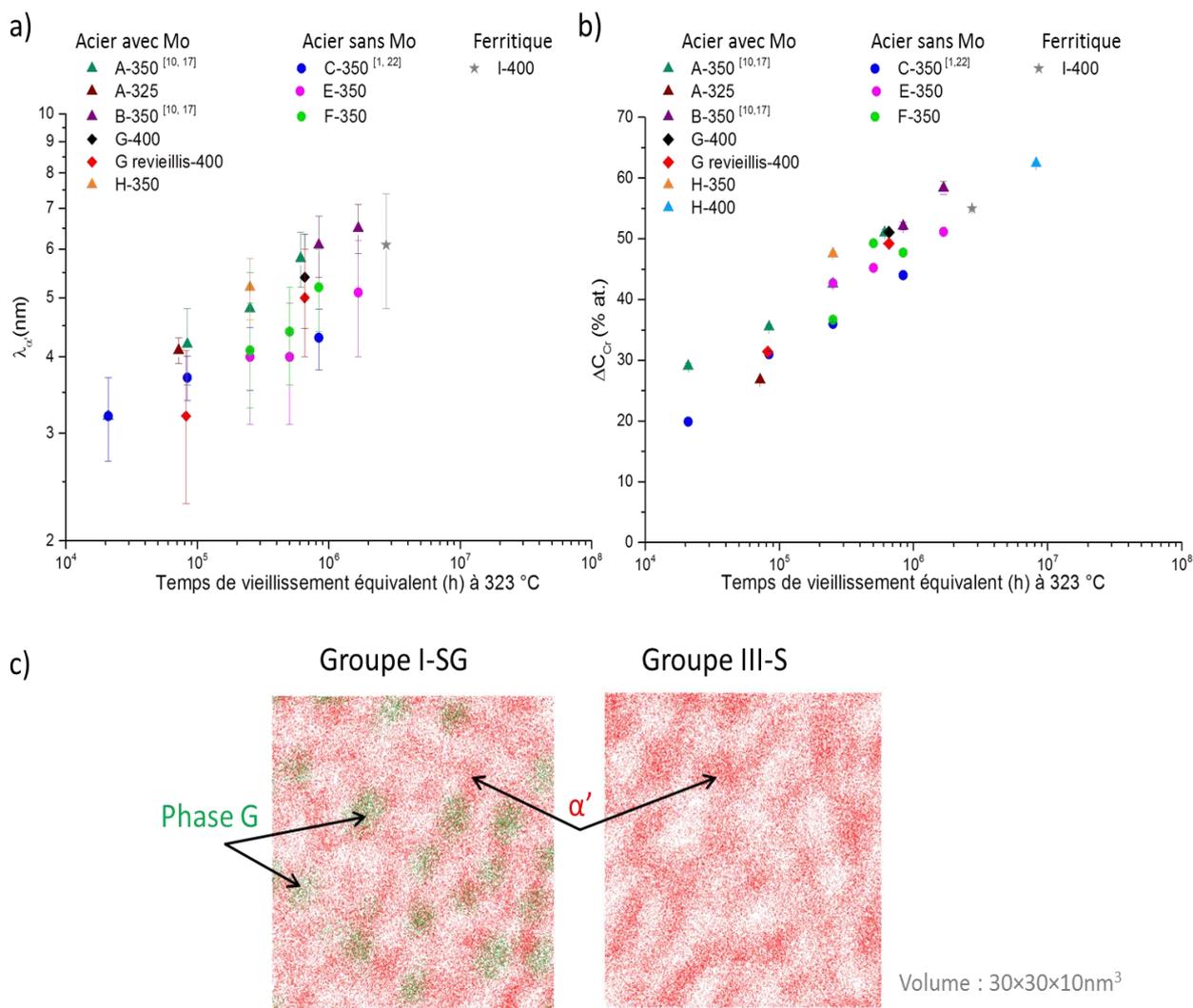


Figure 62 : (a) Evolution de la longueur d'onde de décomposition et (b) de l'amplitude en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C pour différents aciers inoxydables austéno-ferritiques et de la coulée ferritique. (c) Distribution des atomes de Cr (en rouge), et des éléments Ni+Si+Mn+Mo (en vert), dans la ferrite après vieillissement.

Avec l'évolution de la décomposition spinodale, il est difficile de distinguer les différentes familles comme c'est le cas avec les propriétés mécaniques. Cependant une observation plus fine des valeurs de longueur d'onde et d'amplitude montre que les aciers de la famille sans Mo ont une amplitude et une longueur d'onde inférieures à celles des aciers avec Mo pour un même temps de vieillissement.

La précipitation de phase G à l'inverse de la décomposition spinodale apparaît comme un élément déterminant pour identifier les différentes familles d'aciers. La Figure 63 présente

l'évolution du rayon et de la densité de particules de phase G en fonction du temps de vieillissement équivalent pour chaque acier.

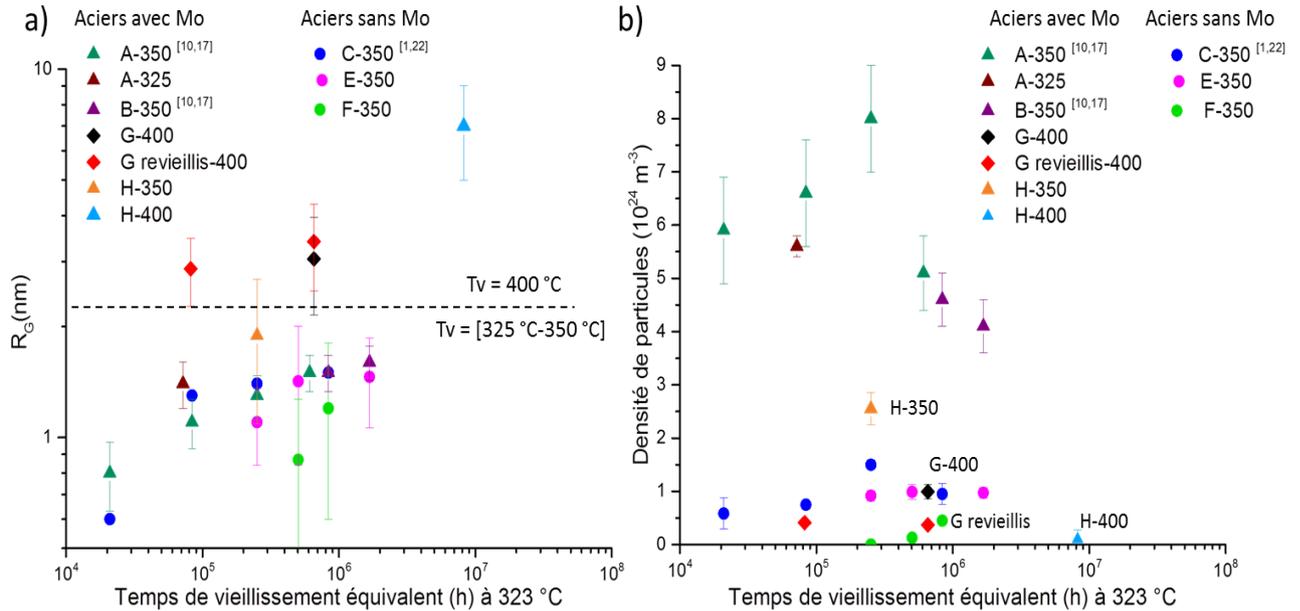


Figure 63 : (a) Evolution du rayon des particules de phase G, (b), de la densité de particules en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C pour les différents aciers inoxydables austéno-ferritiques étudiés.

En accord avec la littérature [2,3,16–18,27], les aciers avec plus de Mo contenant plus d'éléments G-gènes (Ni et Mo) possèdent une densité de précipitation plus importante, 10 fois plus, que les aciers sans Mo pour les vieillissements à 325 °C et 350 °C. Au vu des incertitudes, l'évolution du rayon des particules de phase G, (Figure 63a) pour les vieillissements à 325 °C et 350 °C, est identique pour les deux grades d'aciers. Le rayon ne dépend donc pas de la composition de l'acier contrairement à la densité de particules qui apparaît comme le paramètre déterminant pour séparer les deux familles.

Tout comme pour l'évolution de la dureté, les aciers G-400, G revieillis-400, H-350 et H-400 apparaissent comme des exceptions. Le rayon des particules est supérieur à celui des autres aciers vieillis entre 325 °C et 350 °C. La densité de particules de phase G est comparable aux aciers sans Mo alors que, au vu de leur composition, il est attendu que leur densité soit proche de celles des autres aciers avec Mo.

### b) Microstructure

Selon les conditions de vieillissement, la microstructure de la ferrite des aciers est différente. Dans certains aciers, la décomposition spinodale et la précipitation de phase G sont observées alors que dans d'autres seulement l'une ou l'autre des transformations de phases est observée. Ainsi trois groupes peuvent être identifiés :

- Un groupe d'aciers où des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  et des précipités de phase G sont présents : *I-SG*. Ce groupe contient une grande partie des aciers étudiés.
- Un groupe où seulement la présence de particules de phase G est observée : *II-G*. Ce groupe a été obtenu après une régénération de 2 h à 550 °C, voir chapitre 3. Il concerne seulement les aciers B et G régénérés.
- Le dernier groupe, seule la décomposition spinodale a lieu : *III-S*. Seuls la coulée ferritique, I-400, et l'acier F-350 vieilli 30 000 h à 350 °C présentent une évolution de la ferrite par décomposition spinodale uniquement.

En mettant en relation les microstructures et les microduretés obtenues, il est intéressant de mentionner les points suivants :

- Les aciers avec Mo du groupe *I-SG* ont toujours un  $\Delta HV_{0.05}$  très importante ( $>300 HV_{0.05}$ ) quel que soit leur temps de vieillissement pour une température de vieillissement entre 300 °C et 350 °C. De plus, comme vu précédemment, ils ont la plus grande densité numérique de particules de phase G.
- La coulée ferritique vieillie pendant 2 500 h à 350 °C, I-350, apparaît homogène, aucune précipitation de particules ou de décomposition spinodale de la ferrite n'a été observée. Ces résultats sont en accord avec un  $\Delta HV_{0.05}$  faible. A 10 000 h à 400 °C l'acier ferritique, I-400, est décomposé par décomposition spinodale mais aucune particule de phase G n'est observée.  $\Delta HV_{0.05}$ , est, pour cet état, seulement de  $245 \pm 43 HV_{0.05}$  malgré une décomposition spinodale très développée. Pour une évolution de décomposition spinodale équivalente, l'acier B-350 vieilli 100 000 h et 200 000 h à 350 °C a un  $\Delta HV_{0.05}$  égale à  $457 \pm 47 HV_{0.05}$  et  $481 \pm 66 HV_{0.05}$  respectivement. Les valeurs de microdureté de l'acier B-350 sont supérieures pour une décomposition spinodale identique. Ce résultat montre l'importance des particules de phase G sur le durcissement, seule différence entre la coulée ferritique et l'acier B-350.
- Les aciers inoxydables austéno-ferritiques sans Mo ont un  $\Delta HV_{0.05}$  comparable à celle de la coulée ferritique ne présentant pas de particules de phase G. La décomposition spinodale est équivalente entre les aciers avec Mo et sans Mo, seule la densité de particules de phase G diffère. Le rôle de la phase G apparaît donc faible pour une densité de  $10^{23} m^{-3}$ .

Il s'agit maintenant de quantifier l'importance de la contribution des différentes phases.

## IV. Corrélation entre la microstructure et la dureté

### 1. Rappels des formules des modèles de durcissement

Pour caractériser le durcissement induit par chaque transformation de phase, des modèles de durcissement ont été utilisés. Ces modèles ont été décrits dans le chapitre 1 et sont rapidement rappelés ci-dessous.

#### *a) Durcissement par décomposition spinodale*

La cission critique dans le cas d'une décomposition spinodale est donnée par le modèle d'Ardell [29]. L'équation reliant l'amplitude et la longueur d'onde à cette grandeur est donnée par l'équation (68) ci-dessous :

$$\tau_c^{\alpha/\alpha'} = \beta \left( (\Delta C_{Cr}) \delta Y \right)^{\frac{5}{3}} \left( \frac{b\lambda}{\Gamma} \right)^{2/3} \quad (68)$$

avec :  $\beta$  la force d'obstacle à déterminer,  $\delta$  est définie comme étant la variation de paramètre de maille entre les deux phases de la façon suivante  $\delta = \frac{a_1 - a_2}{a_1}$  et  $Y = [(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})]/C_{11}$  pour une maille cubique selon la direction  $\langle 100 \rangle$ ,  $C_{ij}$  étant les constantes élastiques de la matrice.  $b$  représente le vecteur de Burgers et  $\Gamma$  la tension de ligne de la dislocation calculée comme étant proportionnelle à  $\frac{1}{2} \mu b^2$ .

Les constantes utilisées sont données dans le Tableau 25.

**Tableau 25 : Paramètres de maille des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$ , vecteur de Burgers pour une dislocation coin ainsi que les constantes élastiques et  $\Gamma$  dans le cas de la ferrite.**

| $a_\alpha$ (nm) | $a_{\alpha'}$ (nm) | $b$ (nm) | $C_{11}$ ( $\text{Jm}^{-3}$ ) [30] | $C_{12}$ ( $\text{Jm}^{-3}$ ) [30] | $\Gamma$ (N) [29]    |
|-----------------|--------------------|----------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| 0.2866          | 0.2882             | 0.248    | $23.10 \cdot 10^{10}$              | $13.54 \cdot 10^{10}$              | $2.55 \cdot 10^{-9}$ |

#### *b) Durcissement par précipitation par les particules de phase G*

Dans le cas du durcissement par précipitation, les équations du modèle d'Orowan modifié [31] et du modèle de BKS modifié [32] ont été utilisées. La cission critique obtenue par le modèle d'Orowan est exprimée par l'équation (69) [31] :

$$\tau_C^{G-phase} = \alpha_G \mu b \sqrt{N_G d_G} \quad (69)$$

où  $N_G$  est la densité des particules,  $d_G$  le diamètre des particules de phase G et  $\mu$  le module de cisaillement.

Le modèle de BKS modifié donne la cission critique suivante [32] :

$$\tau_C^{G-phase} = \frac{\mu b}{2\pi l} \left[ \frac{\tau_{eff}}{\tau_\infty} \frac{\ln\left(2\frac{D}{b}\right)}{\ln\left(\frac{l}{b}\right)} \right]^{\frac{3}{2}} \ln\left(\frac{l}{b}\right) \quad (70)$$

avec  $l = \frac{1}{\sqrt{N_G d_G}} - d_G$  et  $D = \frac{d_G l}{d_G + l}$ .

Dans cette relation, la force d'obstacle est donné par  $\tau_{eff}$ . Cette valeur peut être comparée à  $\alpha_G$  par la relation :  $\alpha_G = \left[ \frac{\tau_{eff}}{\tau_\infty} \right]^{3/2}$ .

La valeur du module de cisaillement dans le cas des aciers de ce travail est de 82.9 GPa (voir chapitre 1).

Comme indiqué dans le chapitre 1, la microdureté est obtenue en convertissant la cission critique obtenue par les modèles selon l'équation (71) [33] :

$$\Delta HV_{calc} = \frac{\Delta Re}{2.876} = \frac{\tau_c \cdot M}{2.876} \quad (71)$$

avec M le factor de Taylor égal à 2.73 [34].

Les valeurs du coefficient de conversion de la limite d'élasticité en dureté et du facteur de Taylor, M sont toujours sujettes au débat [34,35].

## **2. Détermination des forces d'obstacles – Paramétrage des modèles de durcissement**

Les modèles de durcissement (équations 68,69 et 70) utilisent les variables déterminées par les analyses en sonde atomique (Tableau 24 et Annexe 3). Pour prendre en compte chaque mécanisme de durcissement, il est nécessaire de superposer les modèles. Dans la plupart des cas la superposition est de la forme  $\tau_{tot} = [\sum \tau_j^k]^{1/k}$  avec k, une valeur comprise entre 1 (contribution linéaire) et 2 (contribution quadratique).

En utilisant les modèles d'Orowan ou celui de BKS modifiés, quatre superpositions ont été appliquées à l'ensemble des aciers :

- Une superposition linéaire ( $k=1$ ) entre le modèle d'Ardell pour la décomposition spinodale et le modèle d'Orowan modifié pour la précipitation de phase G. On nommera par la suite cette superposition LAO ;
- Une superposition linéaire entre le modèle d'Ardell et le modèle de BKS modifié nommé, par la suite, LAB ;
- Une superposition quadratique ( $k=2$ ) entre le modèle d'Ardell et le modèle d'Orowan nommé QAO ;
- Une superposition quadratique entre le modèle d'Ardell et le modèle de BKS modifié nommé QAB.

Pour chaque version du mode de superposition, il est nécessaire de déterminer la force d'obstacle induite par la décomposition spinodale ( $\beta$ ) et la force d'obstacle ( $\alpha_G$  ou  $\tau_{eff}$ ) induite par les particules de phase G. Les coefficients ont été calculés par un ajustement sur une partie de la base de données (aciers A-350, B-350, C-350, E-350, F-350, G-400 et I-400). Le Tableau 26 résume les forces d'obstacles ainsi calculées.

**Tableau 26 :  $\beta$ ,  $\alpha_G$  et  $\tau_{eff}$  obtenues par l'ajustement des données des aciers inoxydables austéno-ferritiques A-350, B, C, E, F, G et I.**

|            | Principe de superposition (valeurs de k) | Ardell + Orowan |                    | Ardell + BKS modifié |
|------------|--|-----------------|--------------------|----------------------|
| $\beta$    | Linéaire ( $k=1$ )                       | 0.63±0.10       | $\beta$            | 0.65±0.13            |
|            | Quadratique ( $k=2$ )                    | 0.80±0.10       |                    | 0.75±0.13            |
| $\alpha_G$ | Linéaire ( $k=1$ )                       | 0.095±0.020     | $\tau_{eff}$ (MPa) | 1274±183             |
|            | Quadratique ( $k=2$ )                    | 0.135±0.015     |                    | 1678±156             |

Le Tableau 27 liste les aciers utilisés pour l'ajustement des coefficients des modèles de durcissement et ceux utilisés pour valider les modèles ainsi paramétrés.

L'augmentation de microdureté induite par les transformations de phases a été calculée ( $\Delta HV_{calc}$ ) avec chacun des quatre modèles (LAO, LAB, QAO, QAB) a été comparée ensuite à l'écart de microdureté expérimentale ( $\Delta HV_{0.05}$ ), (Figure 64).

De cette figure, on constate que :

- Quel que soit le modèle de durcissement par précipitation utilisé (Ardell + Orowan ou BKS modifié), les superpositions linéaires et quadratiques donnent une bonne estimation des écarts de dureté expérimentaux pour les aciers utilisés pour l'ajustement des paramètres mais également pour l'ensemble des aciers étudiés ;
- Les écarts de dureté calculés ( $\Delta HV_{calc}$ ) donnent des bons résultats quelle que soit la température de vieillissement des aciers inoxydables austéno-ferritiques dans le domaine de température [300 °C - 400 °C] ;

- Pour chaque acier, quel que soit son groupe et sa famille (Acier avec Mo ou sans Mo, avec ou sans phase G/spinodale), les modèles donnent une très bonne estimation de l'augmentation de la dureté. Les modèles fonctionnent même si la microstructure de l'acier ne présente qu'une seule des deux transformations de phases observées comme dans la ferrite (groupes *II-G* et *III-S*).

En comparant les coefficients de régression des différents modèles, les superpositions linéaire et quadratique des modèles d'Ardell et d'Orowan donnent les valeurs du coefficient de détermination,  $R^2$  les plus grandes.

**Tableau 27 : Ensemble des aciers inoxydables austéno-ferritiques utilisé pour l'ajustement ou la validation des modèles de durcissement.**

| Acier            | Utilisé pour l'ajustement | Utilisé pour la validation |
|------------------|---------------------------|----------------------------|
| A-350 [10,17]    | ×                         |                            |
| A-325 [10,17]    |                           | ×                          |
| B-350 [10,17]    | ×                         |                            |
| B régénéré       |                           | ×                          |
| C-350 [1,22]     | ×                         |                            |
| D-300            |                           | ×                          |
| E-350            | ×                         |                            |
| F-350            | ×                         |                            |
| G-400            | ×                         |                            |
| G régénérés      | ×                         |                            |
| G revieillis-400 |                           | ×                          |
| H-350            |                           | ×                          |
| H-400            |                           | ×                          |
| I-400            | ×                         |                            |

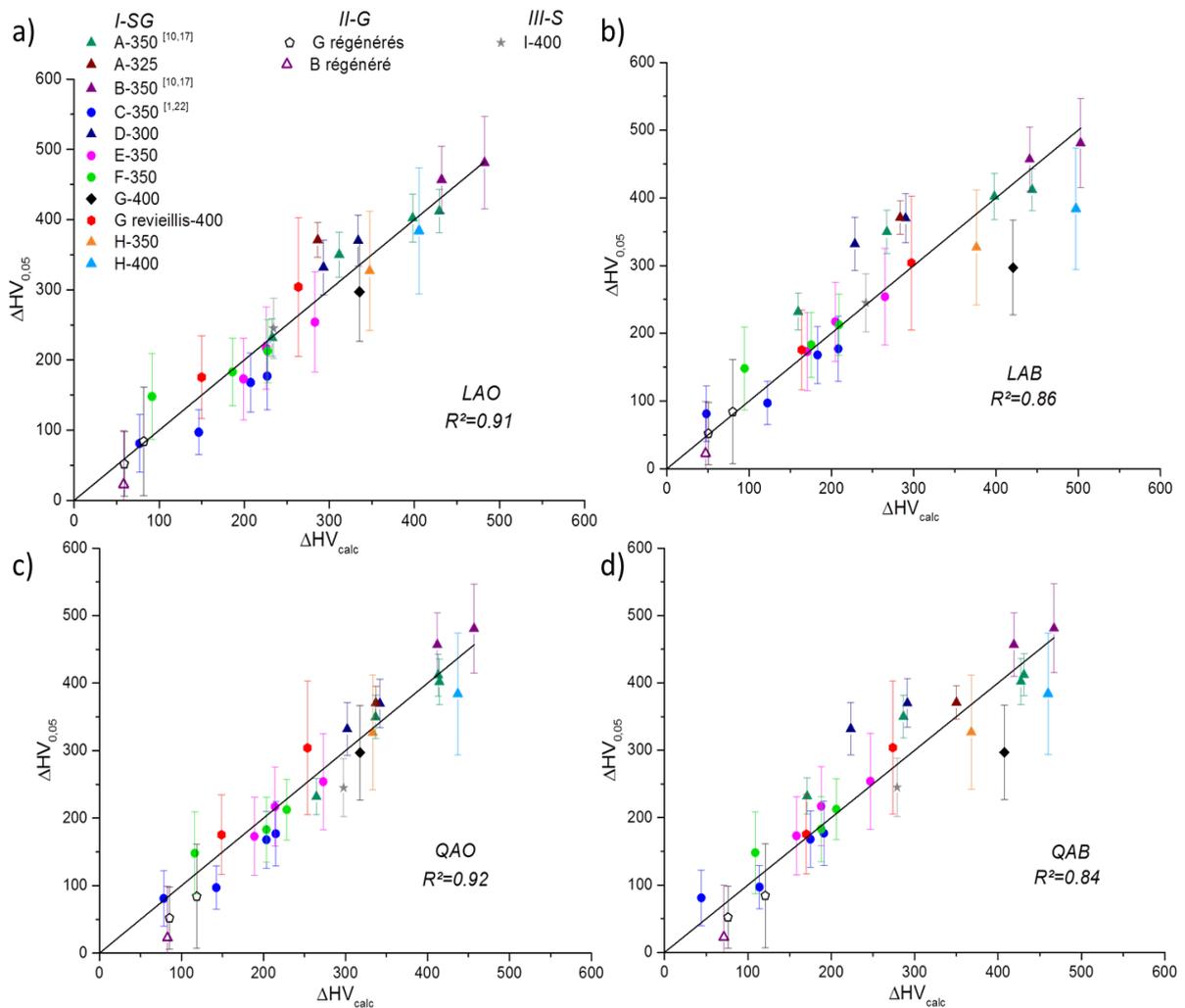


Figure 64 : Ecart de dureté calculé ( $\Delta HV_{calc}$ ) en fonction de l'écart de dureté expérimentale ( $\Delta HV_{0,05}$ ) de la ferrite d'aciers inoxydables austéno-ferritiques et ferritique. (a) contribution linéaire des modèles d'Ardell et d'Orowan LAO, (b) contribution linéaire du modèle d'Ardell et du modèle de BKS modifié LAB, (c) contribution quadratique des modèles d'Ardell et d'Orowan QAO, et (d), contribution linéaire du modèle d'Ardell et du modèle de BKS modifié QAB. La ligne noire correspond à une droite de pente égale à 1.

### 3. Rationalisation de la différence d'augmentation de la microdureté entre les aciers avec Mo et sans Mo. Effet de la phase G

Dans le but de comprendre la différence d'évolution de microdureté entre les aciers avec Mo et sans Mo, la suite sera focalisée sur les aciers A-350, B-350 (aciers avec Mo) et l'acier C-350 (sans Mo). Comme reporté dans le Tableau 23, ces aciers ont été vieillis à 350 °C jusqu'à 72 000 h pour l'acier A-350, 100 000 h pour l'acier C-350 et jusqu'à 200 000 h pour l'acier B-350. Pour l'acier B-350, nous n'avons pas de temps courts.

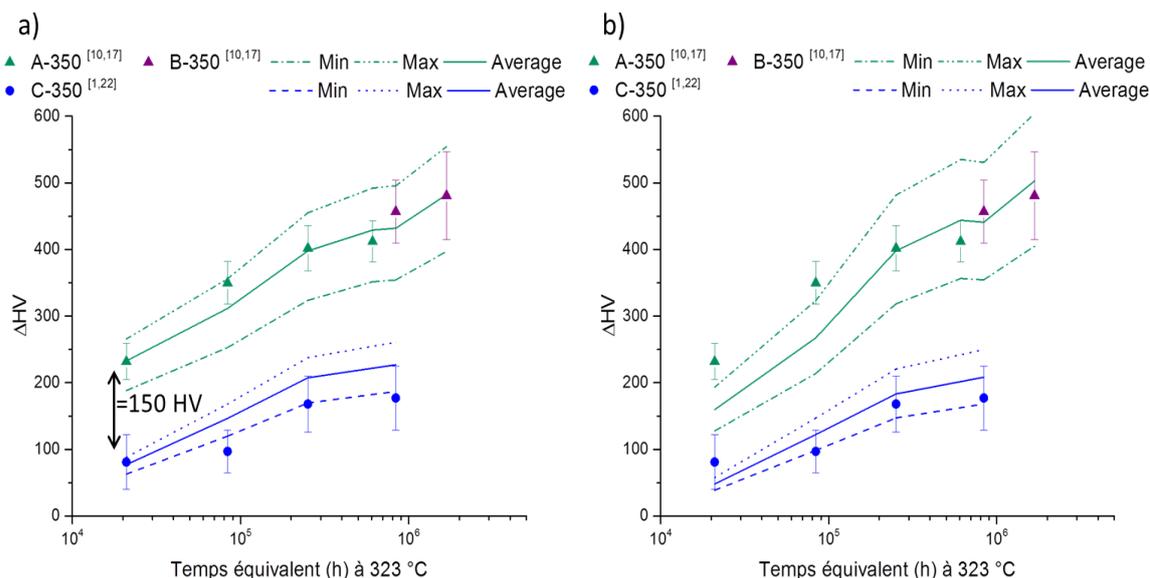
Dès 2 500 h de vieillissement à 350 °C, la différence de durcissement entre les aciers A-350 et C-350 est déjà importante et vaut  $150 \pm 68 HV_{0,05}$ . L'augmentation de microdureté

par rapport à  $t=0$  h obtenue par les différents modèles après 2 500 h à 350 °C ( $2.10^4$  h en temps équivalent à 323 °C est reportée dans le Tableau 28.

**Tableau 28 : Contributions au durcissement des particules de phase G et de la décomposition spinodale pour les aciers A-350 et C-350 vieillissés à 350 °C pendant 2 500 h. Calculs effectués avec les modèles LAO et LAB. Les écarts de microdureté  $\Delta HV_{0.05}$  sont donnés pour chaque acier.**

| Modèle linéaire | LAO                   |                              |                    | LAB                   |                              |                    | Expérimentale      |
|-----------------|-----------------------|------------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------------|--------------------|--------------------|
| Aciers          | $\Delta HV_{Phase-G}$ | $\Delta HV_{\alpha-\alpha'}$ | $\Delta HV_{calc}$ | $\Delta HV_{Phase-G}$ | $\Delta HV_{\alpha-\alpha'}$ | $\Delta HV_{calc}$ | $\Delta HV_{0.05}$ |
| A-350           | 180                   | 53                           | 233                | 105                   | 54                           | 159                | 232±27             |
| C-350           | 49                    | 28                           | 77                 | 19                    | 29                           | 48                 | 82±41              |

L'écart de microdureté expérimentale,  $\Delta HV_{0.05}$ , et l'écart de microdureté calculé,  $\Delta HV_{calc}$  obtenue par les différents modèles durant la cinétique de vieillissement à 350 °C sont reportés Figure 65.

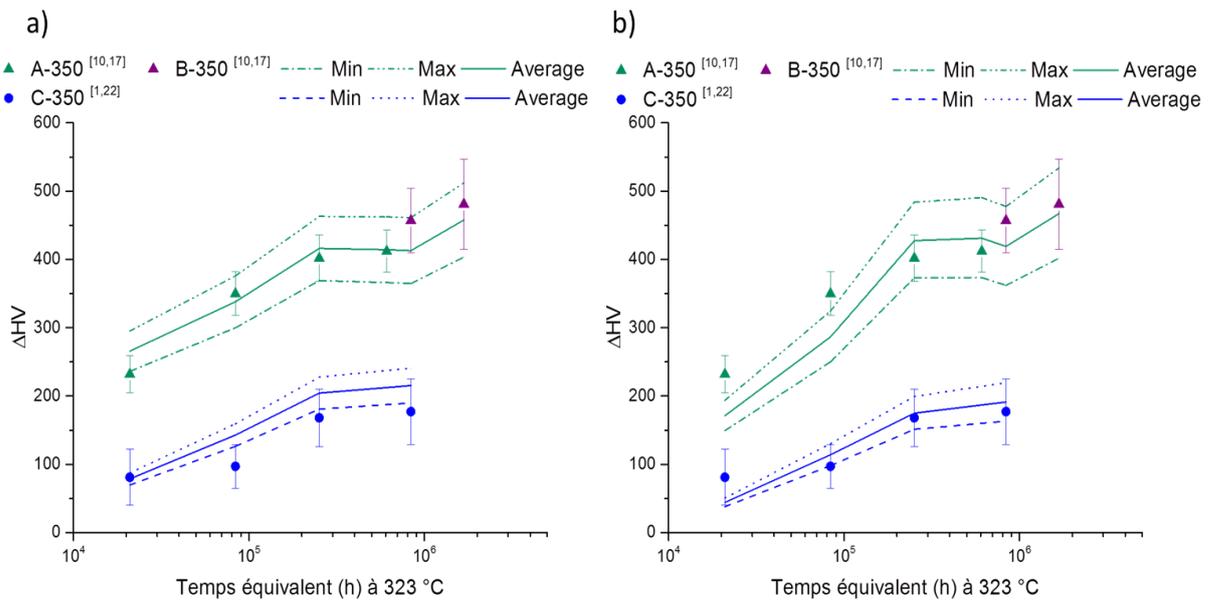


**Figure 65 : Evolution de  $\Delta HV_{0.05}$  de la ferrite pour les aciers A-350, B-350 et C-350 en fonction du temps équivalent à 323 °C. (a) Valeurs de  $\Delta HV_{calc}$  obtenues par la superposition linéaire des modèles d'Ardell et de Orowan modifié (trait continu). En pointillés les bornes min et max pour chaque acier. (b) Valeurs de  $\Delta HV_{calc}$  obtenues par la superposition linéaire des modèles d'Ardell et de BKS modifié (trait continu). En pointillés les bornes min et max pour chaque acier.**

Les modèles LAO et LAB donnent d'excellentes estimations de l'écart de la microdureté expérimentale de la ferrite tout le long du vieillissement (Figure 65). Même si les deux modèles fonctionnent, le modèle LAO donne une meilleure estimation en début de cinétique que le modèle LAB. Si on s'intéresse à l'écart de  $\Delta HV_{0.05}$  dès 2 500 h de vieillissement entre les ferrites des aciers avec Mo et des aciers sans Mo, le modèle LAO donne une différence de microdureté de 156  $HV_{calc}$  et le modèle LAB de 111  $HV_{calc}$  (Tableau 28). La valeur calculée par LAO est en parfait accord avec la mesure expérimentale qui, pour rappel, est de  $150 \pm 68 HV_{0.05}$ .

Il est également possible d'estimer la contribution au durcissement de chaque phase (Tableau 28). Avec le modèle LAO, les particules de phase G induisent un durcissement ( $\Delta HV_{\text{Phase-G}}$ ) égal à  $180 \text{ HV}_{\text{calc}}$  pour l'acier avec Mo soit 77 % du durcissement et de seulement  $49 \text{ HV}_{\text{calc}}$  (64 %) pour l'acier sans Mo. Un écart de durcissement de  $131 \text{ HV}_{\text{calc}}$  est donc observé en ne prenant en compte que les particules. Pour le modèle LAB, la contribution des particules de la phase G sur le durcissement est de 66 % pour l'acier avec Mo et de 40 % pour l'acier sans Mo ce qui donne un écart de  $86 \text{ HV}_{\text{calc}}$ . La décomposition spinodale dans les aciers avec Mo entraîne un durcissement d'environ  $25 \text{ HV}_{\text{calc}}$  supérieur au durcissement induit par la décomposition spinodale dans l'acier sans Mo pour les deux modèles. La différence de microdureté en début de cinétique ( $\approx 150 \text{ HV}_{0.05}$ ) entre les deux aciers est donc principalement associée à la différence de durcissement induite par les particules de phase G et dans une moindre mesure à la décomposition spinodale.

L'écart de microdureté expérimentale,  $\Delta HV_{0.05}$ , et l'écart de microdureté calculé,  $\Delta HV_{\text{calc}}$ , par superpositions quadratiques considérant l'incertitude sur les forces d'obstacles durant la cinétique de vieillissement à  $350 \text{ °C}$  sont reportés dans la Figure 66.



**Figure 66 : Evolution de l'écart de microdureté de la ferrite pour les aciers A-350, B-350 et C-350 en fonction du temps équivalent à  $323 \text{ °C}$ . a) Valeurs de  $\Delta HV_{\text{calc}}$  obtenues par la superposition quadratique des modèles d'Ardell et de Orowan modifié (en trait continu) et en pointillés les bornes min et max pour chaque acier. b) Valeurs de  $\Delta HV_{\text{calc}}$  (en trait continu) obtenues par la superposition quadratique des modèles d'Ardell et de BKS modifié et en pointillés les bornes min et max pour chaque acier.**

Tout comme la superposition linéaire des contributions, les modèles QAO et QAB donnent une très bonne estimation de la variation de l'écart de microdureté de la ferrite au cours du vieillissement (Figure 66) et une nouvelle fois le modèle d'Orowan modifié donne une meilleure estimation en début de cinétique. Il est possible de faire le même raisonnement en prenant les contributions quadratiques selon l'équation (72), suivante :

$$\xi = \frac{\tau_{Phase\ G}^2}{\tau_{tot}^2} \quad (72)$$

Les modèles QAB et QAO donnent respectivement une contribution des particules de phase G de 87 et 94 % pour l'acier avec Mo et de 43 et 79 % pour l'acier sans Mo.

Dans le cas du modèle QAO, on obtient une contribution majoritaire de la phase G par rapport à la décomposition spinodale même lorsque la densité est environ égale à  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  (Acier sans Mo). La coulée ferritique I-400 est le siège d'une décomposition spinodale similaire à celle de l'acier C-350 mais sans phase G et montre pourtant la même augmentation de microdureté expérimentale que les aciers ayant une densité de particules de phase G d'environ  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  (Figure 61). Donc, une contribution de 79 % pour les aciers sans Mo semble inappropriée. Dans la suite de ce chapitre, seule la contribution linéaire sera utilisée permettant de calculer l'écart de durcissement induit par chaque phase, équation (73) :

$$\Delta HV_{Phase\ G\ ou\ décomposition\ spinodale} = \frac{\tau_{Phase\ G\ ou\ décomposition\ spinodale} \times M}{2.876} \quad (73)$$

La Figure 67a (aciers avec Mo) et la Figure 67b (acier sans Mo) montrent l'évolution de l'écart de durcissement induit par la décomposition spinodale et par les particules de la phase G en fonction du temps équivalent à 323 °C pour les deux modèles linéaires de durcissement (LAO et LAB).

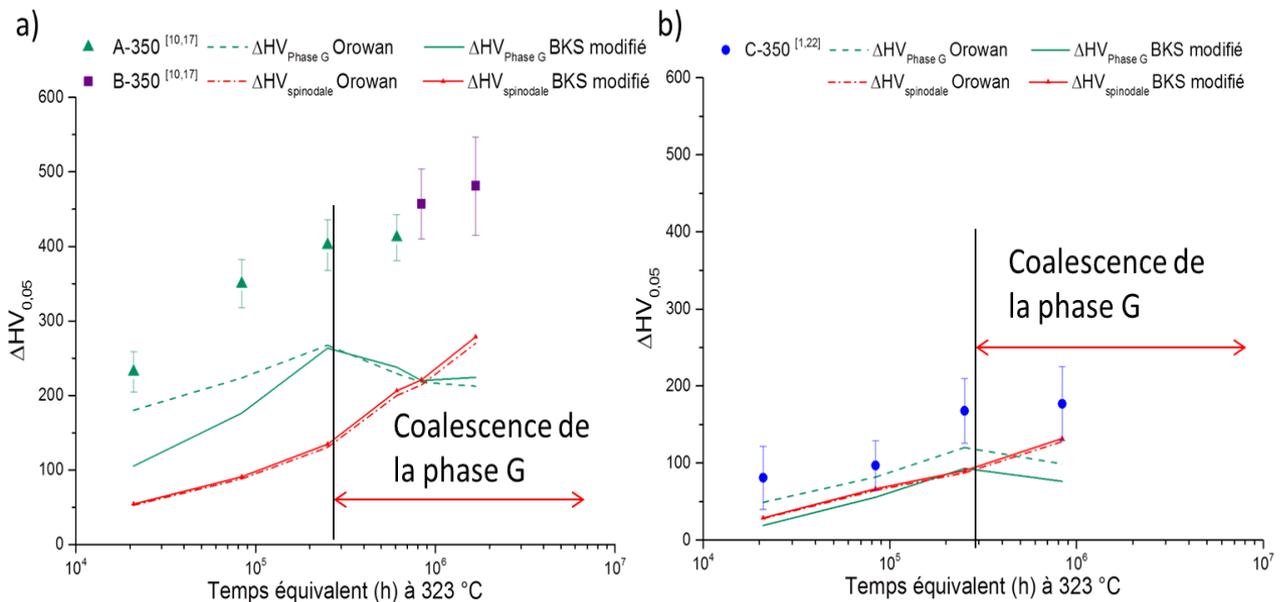


Figure 67 : (a) Evolution de la variation de microdureté de la ferrite des aciers A-350, B-350 et (b) de l'acier C-350 en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C. Les contributions linéaires de la phase G et de la décomposition spinodale sur le durcissement sont représentées séparément. Le début de la coalescence des particules de phase G est également indiqué.

Le durcissement induit par les particules de phase G augmente durant le vieillissement puis diminue lorsque la phase G atteint le régime de coalescence (La densité des particules diminue). Après seulement  $8.10^5$  h de vieillissement équivalent à 323 °C, la décomposition spinodale devient le contributeur principal au durcissement de la ferrite pour les aciers avec Mo. Pour l'acier C-350, dont la densité de particules de phase G est 10 fois plus faible que celle des aciers avec Mo vieillis entre 300 et 350 °C (Figure 63), la contribution de la phase G et de la décomposition spinodale est plus ou moins identique. La contribution sur le durcissement de la décomposition spinodale devient majoritaire après  $4.10^5$  h en temps équivalent à 323 °C.

Ces résultats montrent que contrairement à ce qui est dit dans la littérature [3,5,7,9,11], la décomposition spinodale n'est pas systématiquement la contributeur majoritaire au durcissement de la ferrite pendant les 10 premières années à 350 °C (environ 65 ans à 323 °C). La différence de 150 HV<sub>0.05</sub> de microdureté entre les aciers avec Mo et sans Mo est principalement liée à la précipitation de la phase G et plus précisément à la différence de densité de particules.

#### **4. Rationalisation de la différence d'augmentation de microdureté des aciers G-400, H-400, H-350 et I-400. Effet de la phase G**

Avec ces modèles de durcissement, il est également possible d'expliquer l'évolution de la microdureté des aciers G, H et I. Pour rappel, (Figure 61 et Tableau 24) les aciers G et I-400 sont des aciers vieillis à 400 °C et l'acier H a été vieilli à 350 °C et à 400 °C. Le durcissement des aciers G et H est proche de celui des aciers sans Mo alors que ces aciers contiennent du Mo. Pour ces aciers, le calcul de l'écart de microdureté,  $\Delta HV_{\text{calc}}$ , à partir des paramètres des transformations de phases donne un bon accord avec les mesures expérimentales (Figure 64).

La différence de l'écart de microdureté de la ferrite expérimentale est due :

- Pour l'acier G et H-400,  $\Delta HV_{0.05}$  est liée à une densité de phase G très inférieure ( $\approx 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) à celle des autres aciers avec Mo ( $\approx 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ) (Figure 63b). Cette différence entraîne un  $\Delta HV_{0.05}$  plus faible comme pour les aciers sans Mo qui ont la même densité de particules de phase G ( $\approx 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) ;
- Pour l'acier H-350,  $\Delta HV_{0.05}$  de la ferrite est inférieure aux autres aciers avec Mo vieillis à la même température car la densité de particules de phase G est 3 fois plus faible ;
- Pour l'acier I-400, la faible variation  $\Delta HV_{0.05}$  est simplement due à l'absence de particules de phase G au sein du matériau (Tableau 24). Ce matériau a donc seulement la contribution de la décomposition spinodale.

Si on s'intéresse à la raison de cette différence de densité pour les aciers G et H-400 vieillissés à 400 °C, on peut se référer à l'article de Hamaoka et al. [28]. Comme ils l'ont montré par l'étude d'un acier avec Mo vieilli de 325 °C à 450 °C, les particules de phase G deviennent plus grosses et moins denses lorsque la température augmente pour un même acier. Pour la différence de densité de particules entre l'acier H-350 vieilli à 350 °C et les aciers avec Mo vieillissés de 300 °C à 350 °C aucune explication n'a été trouvée. Le taux d'éléments G-gènes dans la ferrite entre l'acier A-350 et H-350 est pourtant quasi-identique ( $\approx 11$  %at.).

Les modèles donnent de bons résultats en accord avec l'expérience, cependant le modèle LAO donne une contribution plus importante au durcissement induit par les particules de phase G, qui paraît incohérent avec les résultats sur l'acier I-350 et I-400.

### 5. Etude de la contribution de la phase G dans la littérature

Comme vu dans le chapitre 3 et au début de ce chapitre, plusieurs auteurs [4–6,8,9] ont étudié la contribution de chaque phase sur le durcissement. La Figure 68 représente l'évolution de  $\Delta HV_{0,05}$  de la ferrite des aciers avec Mo et sans Mo étudiés dans ce chapitre et dans la littérature par Danoix et al. [5] et Chung et al. [6,11] après vieillissement à 400 °C.

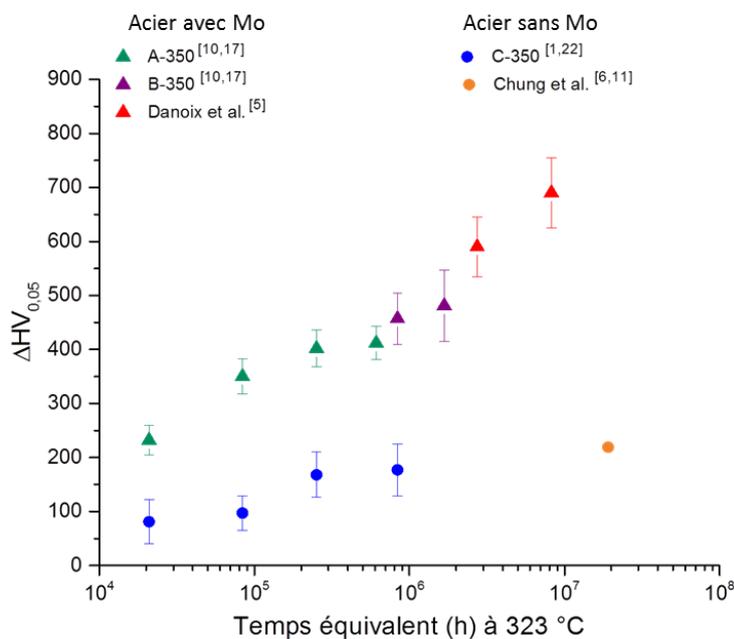


Figure 68 : Evolution de  $\Delta HV_{0,05}$  de la ferrite en fonction du temps équivalent à 323 °C pour différents aciers austéno-ferritiques.

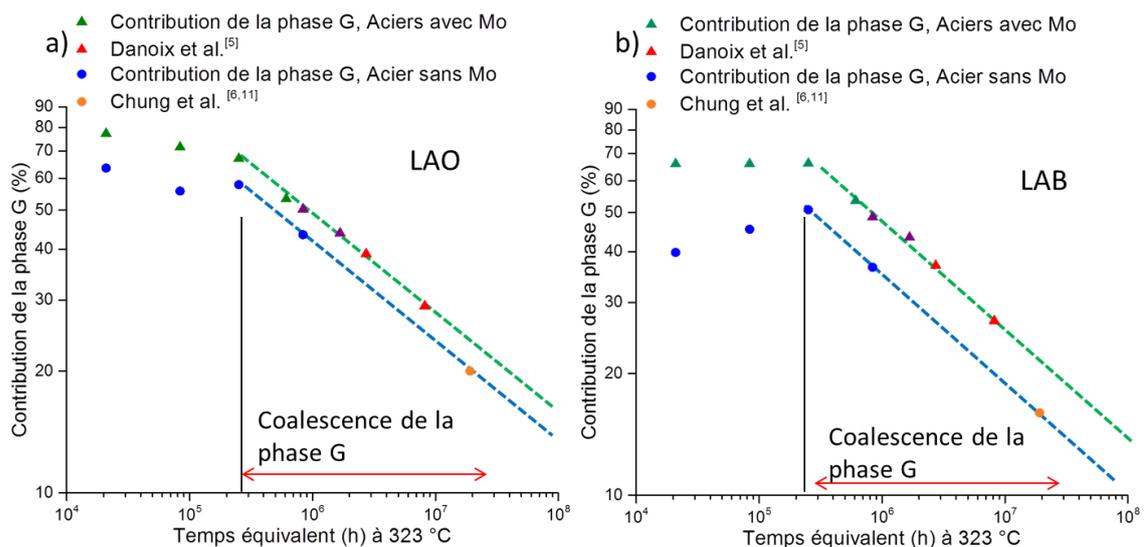
En accord avec leur composition, les aciers avec Mo vieillissés à 400 °C étudiés par Danoix et al. [5] se comportent comme les aciers A-350 et B (Figure 68). De même, l'acier sans Mo analysé par Chung et al. [6,11] a une évolution de  $\Delta HV_{0,05}$  de la ferrite comparable à

celle de l'acier C. Comme Chung et al. [6,11] et Danoix et al. [5] n'ont pas fourni les caractéristiques complètes de la décomposition spinodale et de la précipitation en phase G, il n'a pas été possible d'appliquer les modèles de superposition et de calculer la contribution de la précipitation de la phase G au durcissement, sujet de désaccord entre ces auteurs. Pour contourner ce problème, nous avons procédé comme suit.

La Figure 69 reporte la contribution de la précipitation en phase G telle qu'obtenue dans la partie précédente en utilisant les deux modèles linéaires LAO et LAB pour les aciers avec Mo et sans Mo. Le graphique montre l'évolution de contribution de la phase G en pourcentage en fonction du temps équivalent. Le logarithme de cette contribution évolue linéairement avec le logarithme du temps de vieillissement dans le régime de coalescence (lignes pointillées). Ceci est cohérent avec la loi de Lifshitz Slyosov et Wagner (LSW) [36,37] qui prédit une évolution selon une loi puissance de la densité de particules. Les données de Danoix et al. [5] ont été ajoutées au graphique en considérant les deux critères suivants :

- Le temps de vieillissement équivalent à 323 °C.
- La composition de la ferrite de l'acier. Dans le cas des données de Danoix et al. [5], l'acier étudié est un acier avec Mo

Le temps de vieillissement équivalent fixe l'abscisse et l'ordonnée est telle que les points doivent appartenir à la ligne associée aux aciers avec Mo (ligne verte sur la Figure 69). La même méthode a été appliquée aux données de Chung et al. [6,11] mais dans ce cas, le point doit appartenir à la ligne en pointillés bleus (aciers sans Mo). Il faut noter ici que seule deux points permettent d'obtenir la ligne, les résultats conduisent donc juste à un ordre de grandeur.



**Figure 69 : Evolution de la contribution de la phase G sur le durcissement (%) selon (a) le modèle LAO et (b) selon le modèle LAB. Les lignes en pointillés correspondent à l'évolution de la contribution durant la coalescence pour l'acier avec Mo (droite en pointillés en vert) et pour l'acier sans Mo (ligne en bleu).**

Il est ainsi possible d'estimer que la contribution de la phase G dans l'acier étudié par Chung et al. [6,11] et étudié en MET, représente 20 % du durcissement avec le modèle LAO et 15% avec le modèle LAB (Figure 69). Ce résultat confirme la conclusion des auteurs même si la phase G ne s'est pas dissoute après un recuit à 550 °C, c'est-à-dire une contribution quasi-nulle de la phase G sur le durcissement. La densité de particules dans l'acier étudié par Chung et al. [6,11] doit être très faible.

Pour l'acier étudié par Danoix et al. [5], un bon accord avec la conclusion des auteurs est aussi trouvé. Avant régénération, la contribution de la phase G représente environ 40 % pour l'acier vieilli 10 000 h à 400 °C et environ 30 % pour l'acier vieilli 30 000 h à 400 °C.

Les désaccords observés dans la littérature sont donc essentiellement dus à :

- La dissolution partielle ou totale des particules de phase G selon la composition de l'acier durant les traitements de régénération donnant ainsi des densités de particules de phase G différentes (chapitre 3) ;
- La contribution « faible » des particules sur le durcissement pour des vieillissements à 400 °C, température d'étude préférentiellement choisie pour obtenir des particules de taille suffisante pour être facilement observables en MET mais ayant de ce fait une densité faible.

Les modèles développés dans ce chapitre ont également été appliqués aux aciers LEAN. Ces aciers ont une concentration inférieure en Ni et en Si et supérieure en Mn que les aciers inoxydables austéno-ferritiques étudiés ici. Malgré cette différence de composition, la ferrite des aciers LEAN présente les mêmes transformations de phase, décomposition spinodale et précipitation de phase G, au cours du vieillissement thermique (avec  $T_v < 475$  °C). Les modèles ont été appliqués sur les grades 2101 et 2205 étudiés par Guo et al. [14]. Guo et al. [14] ont également proposé un modèle de durcissement pour évaluer le durcissement induit par la précipitation de phase G. Leur modèle est basé sur l'équation de Ashby-Orowan [38]. Contrairement aux modèles développés dans ce chapitre, ils ne prennent pas en compte la contribution de la décomposition spinodale. Dans le but de décrire l'évolution de l'écart de dureté,  $\Delta HV_{0.05}$ , des aciers 2101 et 2205, les modèles LAO et LAB ont été appliqués en considérant les données obtenues par sonde atomique par Guo et al. [14]. L'amplitude de décomposition a été obtenue par deux méthodes : proxigram [39] et par LBM (Langer-Baron-Miller) [40]. Le Tableau 29 reporte l'augmentation de dureté calculée par les modèles induit par la décomposition avec l'amplitude estimée par la méthode du proxigram [39],  $\Delta HV_{\alpha-\alpha'}$ , et induit par la précipitation de phase G,  $\Delta HV_G$ .

**Tableau 29 : Augmentation de la microdureté de la ferrite induite par les particules de phase G et la décomposition spinodale pour les aciers LEAN 2101 et 2205 obtenue par les modèles de durcissement LAO et LAB. Les aciers ont été vieillis à 425 °C. Les valeurs de la longueur d’onde, de l’amplitude obtenues par la méthode proxigram, rayon et densité de particules sont issues de Guo et al. [14]. Les valeurs expérimentales de l’augmentation de microdureté et les valeurs de l’augmentation de microdureté induite par la phase G estimées par Guo et al. [14] pour chaque acier et état de vieillissement sont également reportées.**

| Modèle Linéaire |                             | LAO           |                              |                    | LAB           |                              |                    | Ecart de dureté de la phase G estimé Guo. | Expérimentale      |
|-----------------|-----------------------------|---------------|------------------------------|--------------------|---------------|------------------------------|--------------------|---|--------------------|
| Acier           | Temps de vieillissement (h) | $\Delta HV_G$ | $\Delta HV_{\alpha-\alpha'}$ | $\Delta HV_{calc}$ | $\Delta HV_G$ | $\Delta HV_{\alpha-\alpha'}$ | $\Delta HV_{calc}$ | $\Delta HV_G$                             | $\Delta HV_{0.05}$ |
| 2101            | 100                         | 10            | 60                           | <b>70</b>          | 5             | 63                           | <b>68</b>          | 3.5                                       | <b>17±8.5</b>      |
|                 | 1 000                       | 35            | 126                          | <b>161</b>         | 25            | 132                          | <b>157</b>         | 32.2                                      | <b>79±13.4</b>     |
|                 | 10 000                      | 31            | 408                          | <b>439</b>         | 25            | 427                          | <b>453</b>         | 45  | <b>143±18</b>      |
| 2205            | 100                         | 104           | 43                           | <b>147</b>         | 72            | 46                           | <b>118</b>         | 28.0                                      | <b>54.4±11</b>     |
|                 | 1 000                       | 62            | 132                          | <b>194</b>         | 46            | 138                          | <b>183</b>         | 49.0                                      | <b>167±34</b>      |
|                 | 10 000                      | 85            | 258                          | <b>343</b>         | 74            | 270                          | <b>344</b>         | 75.5                                      | <b>233±72</b>      |

Le Tableau 30 reporte l’augmentation de dureté calculée par les modèles induit par la décomposition avec l’amplitude estimée par la méthode LBM [40] et induit par la précipitation de phase G,  $\Delta HV_G$

**Tableau 30 : Augmentation de la microdureté de la ferrite induite par les particules de phase G et la décomposition spinodale pour les aciers LEAN 2101 et 2205 obtenue par les modèles de durcissement LAO et LAB. Les aciers ont été vieillis à 425 °C. Les valeurs de la longueur d’onde, de l’amplitude obtenues par la méthode LBM, rayon et densité de particules sont issues de Guo et al. [14]. Les valeurs expérimentales de l’augmentation de microdureté et les valeurs de l’augmentation de microdureté induite par la phase G estimées par Guo et al. [14] pour chaque acier et état de vieillissement sont également reportées.**

| Modèle Linéaire |                             | LAO           |                              |                    | LAB           |                              |                    | Ecart de dureté de la phase G estimé Guo. | Expérimentale      |
|-----------------|-----------------------------|---------------|------------------------------|--------------------|---------------|------------------------------|--------------------|---|--------------------|
| Acier           | Temps de vieillissement (h) | $\Delta HV_G$ | $\Delta HV_{\alpha-\alpha'}$ | $\Delta HV_{calc}$ | $\Delta HV_G$ | $\Delta HV_{\alpha-\alpha'}$ | $\Delta HV_{calc}$ | $\Delta HV_G$                             | $\Delta HV_{0.05}$ |
| 2101            | 100                         | 10            | 15                           | <b>25</b>          | 5             | 16                           | <b>21</b>          | 3.5                                       | <b>17±8.5</b>      |
|                 | 1 000                       | 35            | 58                           | <b>94</b>          | 25            | 61                           | <b>86</b>          | 32.2                                      | <b>79±13.4</b>     |
|                 | 10 000                      | 31            | 140                          | <b>171</b>         | 25            | 146                          | <b>172</b>         | 45  | <b>143±18</b>      |
| 2205            | 100                         | 104           | 9                            | <b>113</b>         | 72            | 10                           | <b>82</b>          | 28.0                                      | <b>54.4±11</b>     |
|                 | 1 000                       | 62            | 38                           | <b>100</b>         | 46            | 40                           | <b>85</b>          | 49.0                                      | <b>167±34</b>      |
|                 | 10 000                      | 85            | 99                           | <b>184</b>         | 74            | 104                          | <b>178</b>         | 75.5                                      | <b>233±72</b>      |

Les résultats obtenus par les deux méthodes (Tableau 29 et Tableau 30) ont été comparés aux valeurs de  $\Delta HV_{0.05}$  obtenues expérimentalement, de chaque acier et également aux valeurs de durcissement de la phase G estimées par Guo et al. [14].

Les valeurs de microdureté totales estimées ( $\Delta HV_{calc}$ ) par les modèles LAO et LAB dans le cas de la méthode par proxigram (Tableau 29) donnent des valeurs de microdureté trop importantes par rapport à  $\Delta HV_{0.05}$ . La variation de microdureté calculée en début de cinétique est par exemple égale à environ 70  $HV_{calc}$  alors que la variation de microdureté expérimentale est de seulement de  $17 \pm 8.5 HV_{0.05}$  pour l'acier 2101.

En appliquant les modèles avec les valeurs d'amplitude obtenues par LBM (Tableau 30), les écarts de microdureté calculées ( $\Delta HV_{calc}$ ) sont proches des valeurs expérimentales ( $\Delta HV_{0.05}$ ) hormis pour l'acier 2205 vieilli 100 h et 1 000 h à 425 °C. Cet acier présente la particularité d'avoir plus de particules de phase G que l'acier 2101.

Excepté pour l'acier 2205 vieilli 100 h à 425 °C, le durcissement des particules estimé par les modèles de cette thèse donne des valeurs très proches des valeurs estimées par Guo et al. [14]. Les modèles LAO et LAB donnent des bonnes approximations pour les aciers LEAN. Pour obtenir une bonne approximation des valeurs de microdureté avec les modèles, la mesure de l'amplitude par Proxigram n'est pas adaptée. En effet cette méthode donne une contribution de la décomposition spinodale trop élevée due à la surévaluation de l'amplitude.

## V. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, différents modèles de durcissement ont été appliqués pour estimer la contribution de chaque phase au durcissement au sein de la ferrite des aciers austéno-ferritiques. Le modèle d'Ardell [29] pour la contribution de la décomposition spinodale, et deux modèles de durcissement par précipitation, Orowan [31] et BKS modifié [32], ont été paramétrés sur une partie de la base de données. Les forces d'obstacles des particules de phase G et de la décomposition spinodale de la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques ont ainsi été déterminées. Une superposition linéaire et quadratique des contributions des phases a été appliquée. Les modèles de durcissement ont permis de relier les caractéristiques des transformations de phases mesurées en sonde atomique (amplitude et longueur d'onde pour la décomposition spinodale, la taille et la densité de particules pour la phase G) à l'augmentation de microdureté de la ferrite. Les modèles utilisés ont donné de très bonnes estimations des écarts de microdureté ( $\Delta HV_{0.05}$ ) de la ferrite expérimentales pour les différents aciers inoxydables austéno-ferritiques (avec Mo et sans Mo), ainsi que pour les aciers LEAN vieillis dans le domaine de température compris entre [300 °C-425 °C]. Les modèles fournissent de bonnes prévisions malgré la présence de seulement une des deux phases. La contribution linéaire des modèles d'Ardell et d'Orowan donne la meilleure estimation des données expérimentales. Cependant, elle accorde une contribution plus importante à la phase G que la superposition linéaire d'Ardell et de BKS modifié, ce qui nous semble un peu surestimé. Dans ce chapitre, il a été montré que la précipitation de phase G, en plus d'avoir un rôle sur le durcissement de la ferrite non négligeable, est également le contributeur majoritaire de la variation de microdureté en début de cinétique dans les aciers avec Mo. Pour les aciers sans Mo, les contributions des particules de phase G et de la décomposition spinodale sur le durcissement de la ferrite sont équivalentes. L'écart de l'évolution de la microdureté entre les aciers avec Mo et sans Mo a été expliqué et a été attribué à la précipitation de phase G, qui précipite davantage au sein des aciers avec Mo. Suite à cette étude, la densité de particules de G apparaît comme l'élément important pour estimer l'écart de microdureté de la ferrite dans les temps courts. Un vieillissement à plus haute température diminue la densité de particules, et donc le durcissement de la phase G sur cet acier.

## VI. Bibliographie

- [1] C. Pareige, J. Emo, S. SAILLET, C. Domain, P. Pareige, Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 383–389. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.06.017.
- [2] A. Trautwein, Influence of long time aging of CF8 and CF8M cast steel at temperatures between 300 and 500°C on the impact toughness and the structure properties, *AFS Int. Cast Met. J.6* (1981) 43-54.
- [3] S. Bonnet, J. Bourgoïn, J. Champredonde, D. Guttman, M. Guttman, Relationship between evolution of mechanical properties of various cast duplex stainless steels and metallurgical and aging parameters: outline of current EDF programmes, in: *Mater. Sci. Technol.*, 1990: pp. 221–229.
- [4] H. Chung, T. Leax, Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8 and CF8M duplex stainless steels, *Mater Sci Technol.* 6 (1990) 285–292.
- [5] F. Danoix, P. Bas, J.P. Massoud, M. Guttman, P. Auger, Atom probe and transmission electron microscopy study of reverted duplex stainless steels, *Appl. Surf. Sci.* 67 (1993) 348–355. doi:10.1016/0169-4332(93)90337-B.
- [6] H.M. Chung, O.K. Chopra, Kinetics and Mechanism of Thermal Aging Embrittlement of Duplex Stainless Steels, Argonne National Lab., IL (USA), 1987. <https://www.osti.gov/scitech/biblio/5856937>.
- [7] J.M. Vitek, S.A. David, D.J. Alexander, J.R. Keiser, R.K. Nanstad, Low temperature aging behavior of type 308 stainless steel weld metal, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 503–516. doi:10.1016/0956-7151(91)90118-K.
- [8] T. Yamada, S. Okano, H. Kuwano, Mechanical property and microstructural change by thermal aging of SCS14A cast duplex stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 350 (2006) 47–55. doi:10.1016/j.jnucmat.2005.11.008.
- [9] S.L. Li, H.L. Zhang, Y.L. Wang, S.X. Li, K. Zheng, F. Xue, X.T. Wang, Annealing induced recovery of long-term thermal aging embrittlement in a duplex stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 564 (2013) 85–91. doi:10.1016/j.msea.2012.11.046.
- [10] S. Novy, Mécanismes de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austénoferritiques, PhD., Rouen, 2009.
- [11] H. m. Chung, T. r. Leax, Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8, and CF8M duplex stainless steels, in: *Mater. Sci. Technol.*, 1990: pp. 249–262.
- [12] J.D. Tucker, M.K. Miller, G.A. Young, Assessment of thermal embrittlement in duplex stainless steels 2003 and 2205 for nuclear power applications, *Acta Mater.* 87 (2015) 15–24. doi:10.1016/j.actamat.2014.12.012.
- [13] M. Miller, J. Bentley, APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 285.
- [14] W. Guo, D.A. Garfinkel, J.D. Tucker, D. Haley, G.A. Young, J.D. Poplawsky, An atom probe perspective on phase separation and precipitation in duplex stainless steels, *Nanotechnology.* 27 (2016) 254004. doi:10.1088/0957-4484/27/25/254004.
- [15] F. Danoix, P. Auger, Atom Probe Studies of the Fe–Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review, *Mater. Charact.* 44 (2000) 177–201. doi:10.1016/S1044-5803(99)00048-0.
- [16] F. Danoix, D. Blavette, P. Auger, An atom-probe investigation of some correlated phase transformation in Cr,Ni,Mo containing supersaturated ferrite, *Surf. Sci.* 266 (1992).
- [17] C. Pareige, S. Novy, S. SAILLET, P. Pareige, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years), *J. Nucl. Mater.* 411 (2011) 90–96. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.01.036.

- [18] T.G. Lach, T.S. Byun, K.J. Leonard, Mechanical property degradation and microstructural evolution of cast austenitic stainless steels under short-term thermal aging, *J. Nucl. Mater.* 497 (2017) 139–153. doi:10.1016/j.jnucmat.2017.07.059.
- [19] J.D.P. David A Garfinkel, Phase Separation in Lean Grade Duplex Stainless Steel 2101, *JOM J. Miner. Met. Amp Mater. Soc.* (2015). doi:10.1007/s11837-015-1581-7.
- [20] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques et de leurs aciers modèles, Rouen, PhD 2014.
- [21] P. Auger, F. Danoix, A. Menand, S. Bonnet, J. Bourgoïn, M. Guttmann, Atom probe and transmission electron microscopy study of aging of cast duplex stainless steels, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 301–313. doi:10.1179/mst.1990.6.3.301.
- [22] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques et de leurs aciers modèles, Rouen, 2014.
- [23] F. Danoix, P. Auger, Atom Probe Studies of the Fe-Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature, *Mater. Charact.* 44 (2000).
- [24] D.A. Garfinkel, J.D. Poplawsky, W. Guo, G.A. Young, J.D. Tucker, Influence of Alloying on  $\alpha$ - $\alpha'$  Phase Separation in Duplex Stainless Steels, in: *Proc. 18th Int. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. – Water React.*, Springer, Cham, 2018: pp. 1183–1192. doi:10.1007/978-3-319-68454-3\_85.
- [25] T. R. Leax, S. S. Brenner, J. a. Spitznagel, Atom probe examination of thermally aged CF8M cast stainless steel, *Metall. Trans. Phys. Metall. Mater. Sci.* 23A (1992) 2725–2736.
- [26] H.M. Chung, T.R. Leax, Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8, and CF8M duplex stainless steels, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 249–262. doi:10.1179/mst.1990.6.3.249.
- [27] J.J. Shiao, C.H. Tsai, J.J. Kai, J.H. Huang, Aging embrittlement and lattice image analysis in a Fe-Cr-Ni duplex stainless steel aged at 400°C, *J. Nucl. Mater.* 217 (1994) 269–278. doi:10.1016/0022-3115(94)90376-X.
- [28] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Effects of aging temperature on G-phase precipitation and ferrite-phase decomposition in duplex stainless steel, *Philos. Mag.* 92 (2012) 4354–4375. doi:10.1080/14786435.2012.707340.
- [29] A.J. Ardell, Precipitation hardening, *Metall. Trans. A.* 16 (1985) 2131–2165. doi:10.1007/BF02670416.
- [30] O. Soriano-Vargas, E.O. Avila-Davila, V.M. Lopez-Hirata, N. Cayetano-Castro, J.L. Gonzalez-Velazquez, Effect of spinodal decomposition on the mechanical behavior of Fe–Cr alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 2910–2914. doi:10.1016/j.msea.2010.01.020.
- [31] A.K. Seeger, On the theory of radiation damage and radiation hardening, *Proc 2nd UN Int Conf Peac. Uses At. Energy.* 6 (1959).
- [32] G. Monnet, Multiscale modeling of precipitation hardening: Application to the Fe–Cr alloys, *Acta Mater.* 95 (2015) 302–311. doi:10.1016/j.actamat.2015.05.043.
- [33] E.J. Pavlina, C.J.V. Tyne, Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels, *J. Mater. Eng. Perform.* 17 (2008) 888–893. doi:10.1007/s11665-008-9225-5.
- [34] J.M. Rosenberg, H.R. Piehler, Calculation of the taylor factor and lattice rotations for bcc metals deforming by pencil glide, *Metall. Trans.* 2 (1971) 257–259. doi:10.1007/BF02662666.

- [35] R.E. Stoller, S.J. Zinkle, On the relationship between uniaxial yield strength and resolved shear stress in polycrystalline materials, *J. Nucl. Mater.* 283 (2000) 349–352. doi:10.1016/S0022-3115(00)00378-0.
- [36] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids.* 19 (1961) 35–50. doi:10.1016/0022-3697(61)90054-3.
- [37] R. Wagner, Hardening in spinodally decomposed alloys, *Czechoslov. J. Phys. B.* 31 (1981) 198–208. doi:10.1007/BF01959443.
- [38] T. Gladman, Precipitation hardening in metals, *Mater. Sci. Technol.* 15 (1999) 30–36. doi:10.1179/026708399773002782.
- [39] O. C. Hellman, J. Vandenbroucke, J. Rüsing, D. Isheim, D. Seidman, Analysis of Three-dimensional Atom-probe Data by the Proximity Histogram., *Microsc. Microanal. Off. J. Microsc. Soc. Am. Microbeam Anal. Soc. Microsc. Soc. Can.* 6 (2000) 437–444. doi:10.1007/s100050010051.
- [40] J. S. Langer, M. Bar-On, H. d. Miller, New computational method in the theory of spinodal decomposition, *Phys. Rev. Gen. Phys.* 11 (1975) 1417–1429.

## **Chapitre 5 : Influence des éléments d'addition sur la cinétique de vieillissement et les transformations de phase dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques et dans les alliages modèles**

La décomposition spinodale et la phase G impactent les propriétés mécaniques des aciers austéno-ferritiques durant le vieillissement thermique. Les aciers avec Mo vieillissent plus rapidement à cause de leur densité de particules de phase G supérieure et en moindre mesure à la décomposition spinodale plus développée (voir chapitre 4). Cette différence de fraction de précipités de phase G et de cinétique de décomposition spinodale est associée à la différence de concentration en Ni et en Mo au sein de la ferrite comme montré dans la littérature [1–4] ou dans le chapitre 4. S'il est communément admis que le Ni accélère la décomposition spinodale [5–9], le possible rôle du Mo et la synergie éventuelle avec le Ni sont encore sujets à débat. Le rôle d'éléments d'addition tel que le Mn reste également à étudier. L'effet des éléments d'addition sur la précipitation de la phase G, comme le Ni et le Mo, a toujours été étudié sur des alliages présentant une variation de concentration de ces deux éléments. Or la compréhension de ces transformations de phase et de leurs cinétiques est un des points clés permettant la prévision des comportements à long terme des matériaux sur site ainsi que l'élaboration de matériaux plus performants pour les futures applications.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter les alliages modèles réalisés pour ce travail. L'effet des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques durant des vieillissements à 350 °C et à 400 °C sera étudié. Nous ferons ensuite l'analyse par sonde atomique tomographique de l'évolution après vieillissement thermique de la décomposition spinodale et de la précipitation de phase G en fonction des éléments d'addition. Pour ces deux parties les résultats obtenus avec les alliages modèles seront comparés à ceux obtenus sur des aciers inoxydables austéno-ferritiques avec et sans Mo. Enfin, les modèles de durcissement étudiés dans le chapitre 4 seront utilisés pour décrire l'évolution de la dureté des alliages modèles.

Le sommaire de ce chapitre est détaillé ci-dessous :

|      |   |     |
|------|---|-----|
| I.   | Présentation des matériaux .....  | 153 |
| 1.   | Composition et conditions de vieillissement .....                                   | 153 |
| 2.   | Micrographies optiques.....   | 155 |
| 3.   | Composition de la ferrite .....   | 156 |
| II.  | Effet des éléments d'addition sur la variation de la microdureté de la ferrite..... | 157 |
| III. | Effets des éléments d'addition sur les transformations de phases .....              | 161 |
| 1.   | Microstructures obtenues en sonde atomique .....                                    | 161 |
| 2.   | Décomposition spinodale.....  | 164 |
| 3.   | Caractérisation de la précipitation de la phase G.....                              | 174 |
| IV.  | Application du modèle de durcissement aux alliages modèles .....                    | 181 |
| V.   | Conclusions et perspectives .....   | 185 |
| VI.  | Bibliographie .....   | 186 |

## I. Présentation des matériaux

### 1. Composition et conditions de vieillissement

Pour des raisons d'équilibrage, les concentrations de certains éléments d'addition (par exemple Ni et Mo) varient souvent simultanément d'une ferrite à une autre. Il est donc difficile de statuer sur le rôle d'un élément particulier. Dans le but d'étudier précisément l'influence d'un élément, des alliages modèles ont été approvisionnés. Les alliages modèles étudiés ont été élaborés par OCAS (fondeur en Belgique) dans des fours à induction sous vide. Deux commandes ont été effectuées : une de six alliages financée par le GRR Energie Electronique Matériaux de Haute Normandie, et une seconde de deux alliages par EDF R&D. Les compositions de ces alliages sont réunies dans le Tableau 31.

**Tableau 31 : Composition nominale (%pds.) des alliages modèles et de l'acier A-350 ainsi que leur teneur en ferrite (Ferrite EMA, voir chapitre 1).**

| Noms (%pds)   | Ni   | Si  | Mo   | Mn    | C    | P    | Cr   | Fe   | Ferrite EMA (%) |
|---------------|------|-----|------|-------|------|------|------|------|-----------------|
| 8NiSi         | 8.0  | 0.9 | 0.01 | Trace | 0.03 | 0.01 | 21.1 | Bal. | 30.7            |
| 8NiSiMo       | 7.9  | 1   | 2.3  | Trace | 0.03 | 0.01 | 21.0 | Bal. | 77.1            |
| 10Ni          | 10.3 | 0.1 | 0.02 | Trace | 0.04 | 0.01 | 21.5 | Bal. | 10.8            |
| 10NiMo        | 10.7 | 0.1 | 2.6  | Trace | 0.04 | 0.01 | 21.5 | Bal. | 24.7            |
| 10NiSi        | 10.4 | 1.1 | 0.01 | Trace | 0.04 | 0.01 | 21.0 | Bal. | 11.2            |
| 10NiSiMo      | 10.4 | 1.0 | 2.5  | Trace | 0.04 | 0.01 | 20.9 | Bal. | 27.8            |
| 10NiSiMn      | 10.8 | 1.0 | 0    | 0.8   | 0.03 | 0.01 | 21.1 | Bal. | 9.0             |
| 10NiSiMnMo    | 10.5 | 1.0 | 2.4  | 0.8   | 0.03 | 0.01 | 20.4 | Bal. | 22.4            |
| A-350 [10,11] | 9.8  | 1.1 | 2.7  | 0.7   | 0.03 | /    | 21.0 | Bal. | 29.5            |

**Tableau 32 : Composition nominale (%at.) des alliages modèles et de l'acier A-350.**

| Noms (%at)    | Ni   | Si  | Mo   | Mn    | C    | P    | Cr   | Fe   |
|---------------|------|-----|------|-------|------|------|------|------|
| 8NiSi         | 7.4  | 1.9 | 0.01 | Trace | 0.14 | 0.01 | 22.1 | Bal. |
| 8NiSiMo       | 7.5  | 1.9 | 1.3  | Trace | 0.14 | 0.01 | 22.4 | Bal. |
| 10Ni          | 9.7  | 0.1 | 0.0  | Trace | 0.18 | 0.01 | 22.8 | Bal. |
| 10NiMo        | 10.2 | 0.1 | 1.5  | Trace | 0.23 | 0.01 | 23.0 | Bal. |
| 10NiSi        | 9.7  | 2.1 | 0.0  | Trace | 0.14 | 0.01 | 22.1 | Bal. |
| 10NiSiMo      | 9.8  | 1.9 | 1.4  | Trace | 0.18 | 0.01 | 22.2 | Bal. |
| 10NiSiMn      | 10.1 | 1.9 | 0.0  | 0.8   | 0.14 | 0.02 | 22.2 | Bal. |
| 10NiSiMnMo    | 9.9  | 1.9 | 1.4  | 0.8   | 0.14 | 0.02 | 21.7 | Bal. |
| A-350 [10,11] | 9.2  | 2.2 | 1.5  | 0.7   | 0.14 | /    | 22.3 | Bal. |

Tous les alliages modèles étudiés ont des concentrations en chrome et carbone quasi identiques, seules les teneurs des éléments Ni, Si, Mo et Mn varient. Les alliages modèles se regroupent en quatre familles :

- Les alliages modèles sans Mn, avec 8 %pds de Ni avec et sans Mo (alliages nommés par la suite 8NiSi et 8NiSiMo) ;
- Les alliages sans Mn, avec 10 %pds. de Ni, avec et sans Mo (alliages nommés par la suite 10NiSi et 10NiSiMo) ;
- Les alliages avec 0.8 %pds. de Mn (alliages nommés 10NiSiMn et 10NiSiMnMo)
- Et les alliages sans Si et Mn (alliages nommés dans la suite 10Ni et 10NiMo). Seule la mesure de l'augmentation de microdureté de la ferrite au cours du vieillissement a été effectuée pour cette famille.

L'alliage modèle 10NiSiMnMo a une composition très proche de celle de l'acier A-350.

Tout comme les aciers inoxydables austéno-ferritiques, les alliages modèles ont eu un traitement de qualité qui consiste à un maintien de 6 h à 1100 °C suivi d'une trempe à l'eau. Ils ont ensuite été vieillis selon les temps et températures indiqués Tableau 33.

**Tableau 33: Conditions de vieillissements des alliages modèles.**

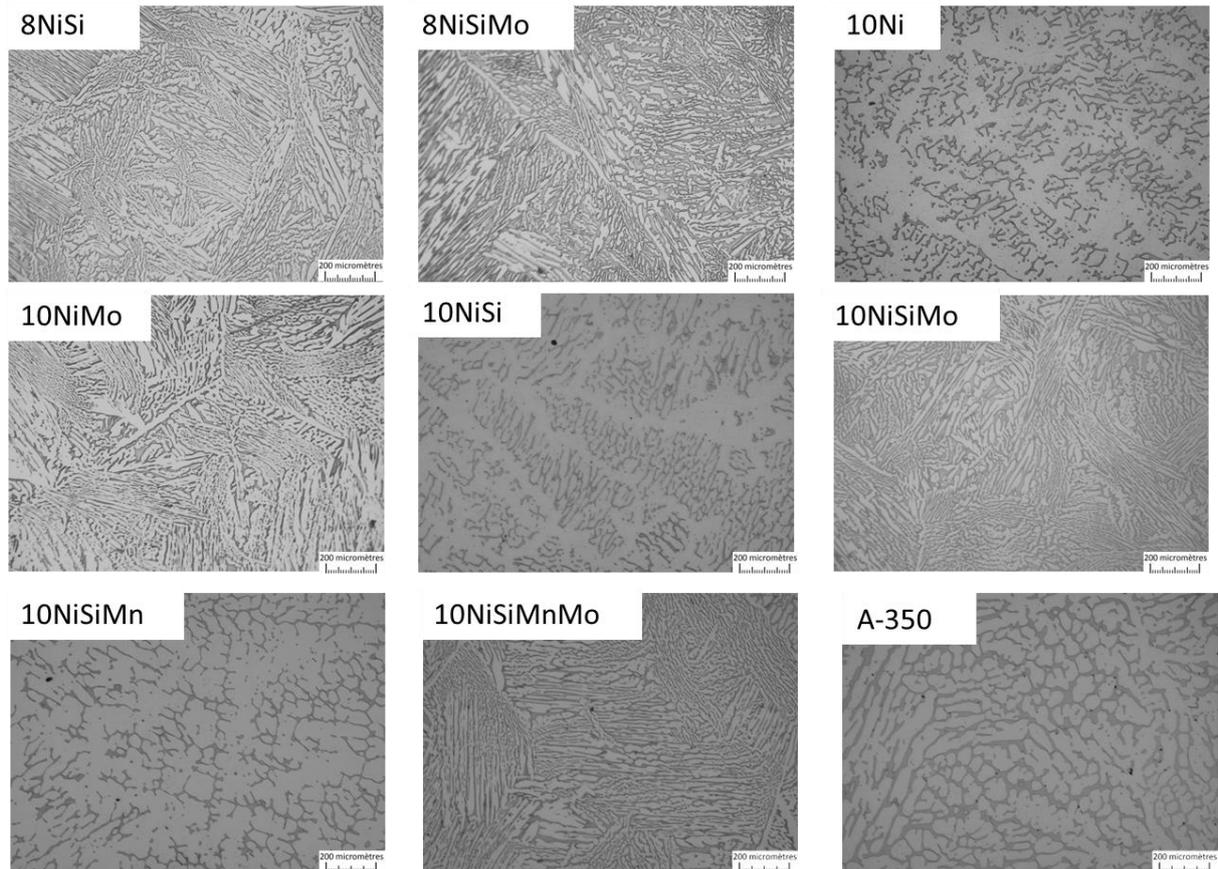
| T <sub>vieillessement</sub> (°C) | t <sub>vieillessement</sub> (h) |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 350                              | 1 000, 2 500, 10 000 et 30 000  |
| 400                              | 500, 1 000, 5 000 et 10 000     |

L'ensemble de ces vieillissements a été effectué au département MMC d'EDF R&D dans des ampoules sous vide. Les alliages 10NiSiMn et 10NiSiMnMo ont également été vieillis

2 855 h à 400 °C. Durant cette thèse, les temps de vieillissement 30 000 h à 350 °C et 10 000 h à 400 °C n'étaient pas disponibles pour les alliages 10NiSiMn et 10NiSiMnMo.

## 2. Micrographies optiques

Les micrographies optiques des alliages modèles non vieillis sont données Figure 70. Ces micrographies ont été obtenues après une attaque électrolytique avec du NaOH. La ferrite apparaît en sombre.



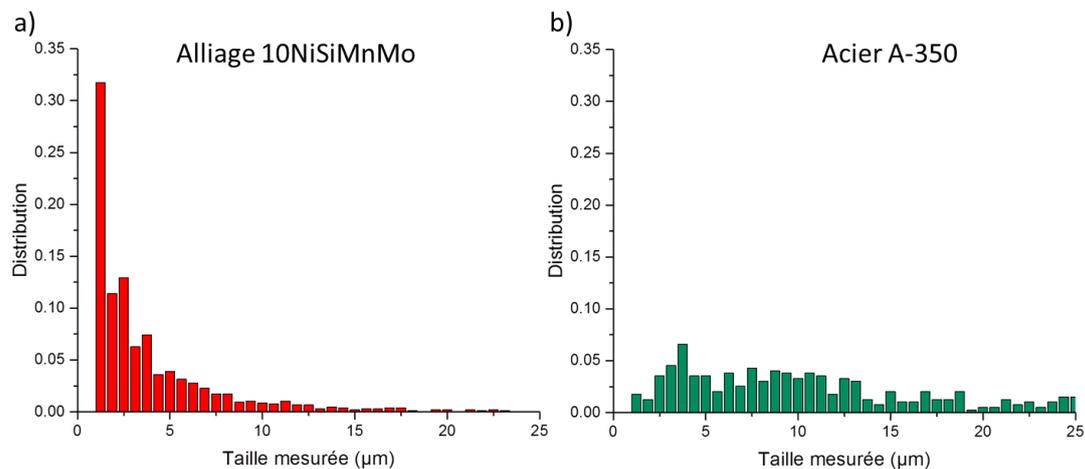
**Figure 70** : Micrographies des alliages modèles et de l'acier inoxydable austéno-ferritique A-350 à l'état de référence. Les parties claires correspondent à l'austénite et les parties foncées à la ferrite. L'ensemble des micrographies est à la même échelle.

Les fractions de ferrite observées correspondent qualitativement aux estimations faites par le calcul (Tableau 10). Les alliages avec plus de Mo (élément alphagène) ont comme attendu, une fraction de ferrite plus élevée. Inversement les alliages avec plus de Ni et Mn (éléments gammagènes) ont une fraction de ferrite moins élevée. La comparaison de la microstructure des alliages modèles, à celle de l'acier inoxydable austéno-ferritique A-350, met en avant une différence de taille des îlots de ferrite et d'austénite. Les îlots des alliages modèles apparaissent plus fins (Figure 70). Cela est d'autant plus frappant lorsqu'on compare la microstructure de l'alliage 10NiSiMnMo à celle de l'acier A-350 alors qu'ils ont une

composition très proche. Un stage mené par Tournant [12] a permis de mesurer la dispersion en taille des îlots de ferrite des alliages modèles (10NiSi, 10NiSiMo, 10NiSiMn et 10NiSiMnMo) et de l'acier industriel, A-350, selon la méthode suivante sur trois micrographies du même échantillon prises à trois endroits différents :

- Une micrographie d'une zone en grossissement  $\times 200$  de l'échantillon a été effectuée ;
- Une quinzaine de lignes équidistantes parallèles horizontales et autant de verticales ont été tracées sur la micrographie imprimée;
- Pour chaque ligne, il a été mesuré la longueur des portions de ligne traversant les grains de ferrite.

La Figure 71 donne la distribution en taille des îlots de ferrite pour l'alliage 10NiSiMnMo et l'acier A-350.



**Figure 71 : Distribution des tailles des îlots de ferrite pour (a) l'alliage 10NiSiMnMo (23.7 % de ferrite) et (b) l'acier A-350 (29.5 % de ferrite). Ces alliages ont une composition très proche.**

Malgré leurs compositions similaires et leurs taux de ferrite proches, il a été constaté que la distribution en taille des grains de ferrite est totalement différente entre l'alliage 10NiSiMnMo et l'acier A-350. Ce comportement est généralisé aux autres alliages modèles étudiés. Dans les alliages modèles les îlots de ferrite sont très petits et ont une distribution étroite. Alors que dans l'acier A-350 on obtient une distribution très large avec des grains de ferrite beaucoup plus grands. Cette différence de taille d'îlot est le signe d'une solidification plus rapide des alliages modèles.

### **3. Composition de la ferrite**

La composition moyenne de la ferrite des alliages modèles et des aciers inoxydables austéno-ferritiques obtenue par analyse en sonde atomique est donnée Tableau 11.

**Tableau 34 : Composition de la ferrite (%at) des alliages modèles et des aciers inoxydables austéno-ferritiques déterminée en sonde atomique tomographique. Des traces de Cu, P et V sont également présentes à des teneurs inférieures à 0.02 %at.**

| Noms (%at.)   | Famille           | Ni        | Si         | Mo         | Mn        | C         | Cr         | Fe   | $\Sigma$ G-gènes |
|---------------|-------------------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------|------------------|
| A-350 [10,11] | <i>Avec Mo</i>    | 5.42±0.06 | 2.59±0.04  | 2.09±0.04  | 0.54±0.02 | Trace     | 27.38±0.12 | Bal. | 10.6             |
| C-350 [1,13]  | <i>Sans Mo</i>    | 3.51±0.97 | 2.56 ±0.02 | 0.03 ±0.01 | 0.21±0.01 | Trace     | 26.11±0.12 | Bal. | 6.3              |
| G-400         | <i>Avec Mo</i>    | 6.19±0.02 | 2.27±0.02  | 2.09±0.04  | 0.74±0.01 | 0.04±0.01 | 25.98±0.02 | Bal. | 11.3             |
| H-400         | <i>Avec Mo</i>    | 5.70±0.09 | 2.45±0.05  | 2.08±0.2   | 0.46±0.02 | 0.17±0.02 | 24.52±0.05 | Bal. | 10.7             |
| I-400         | <i>Ferritique</i> | 5.86±0.01 | 2.73±0.01  | 2.14±0.01  | 0.46±0.01 | Trace     | 24.96±0.02 | Bal. | 11.2             |
| 8NiSi [13]    | <i>Sans Mo</i>    | 4.69±0.01 | 2.41±0.01  | Trace      | Trace     | Trace     | 26.02±0.02 | Bal. | 7.1              |
| 8NiSiMo       | <i>Avec Mo</i>    | 4.95±0.01 | 2.23±0.01  | 1.85±0.01  | 0.01±0.01 | 0.01±0.01 | 25.41±0.02 | Bal. | 9.1              |
| 10NiSi        | <i>Sans Mo</i>    | 5.67±0.01 | 2.28±0.01  | 0.01±0.01  | 0.02±0.01 | 0.02±0.01 | 27.01±0.01 | Bal. | 7.9              |
| 10NiSiMo      | <i>Avec Mo</i>    | 6.39±0.01 | 2.23±0.01  | 2.08±0.01  | 0.01±0.01 | 0.01±0.01 | 25.32±0.01 | Bal. | 10.9             |
| 10NiSiMn      | <i>Sans Mo</i>    | 5.96±0.01 | 2.41±0.01  | Trace      | 0.64±0.01 | 0.05±0.01 | 27.76±0.01 | Bal. | 9.0              |
| 10NiSiMnMo    | <i>Avec Mo</i>    | 6.32±0.01 | 2.27±0.01  | 2.13±0.01  | 0.59±0.01 | 0.01±0.01 | 24.96±0.01 | Bal. | 11.2             |

Les ferrites des alliages modèles ont des concentrations en Cr, C et Si comparables à celles observées dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques. La ferrite de l'alliage modèle 10NiSiMnMo a une composition comparable à celle des aciers inoxydables austéno-ferritiques avec Mo (A-350, G-400 et H-400) comme désiré.

## II. Effet des éléments d'addition sur la variation de la microdureté de la ferrite

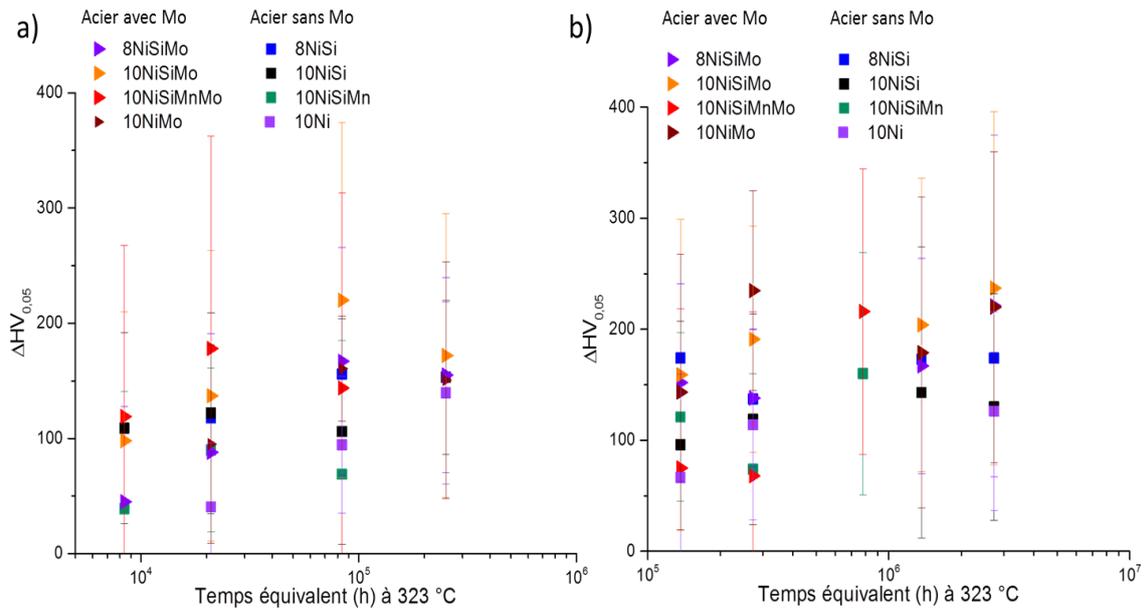
Les mesures de microdureté ont été effectuées sur tous les alliages modèles avec une masse de 50 g (suivant la méthode décrite au chapitre 1). Comme pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques, 30 mesures dans la ferrite ont été effectuées par état de vieillissement et ce pour chaque alliage selon la méthode de Gonzales et al. [14] (voir chapitre 1). Le Tableau 35 donne les résultats de microdureté de la ferrite et de l'austénite de chaque alliage modèle à l'état initial. Pour l'austénite, une dizaine de mesures ont été effectuées.

**Tableau 35: Résultats des mesures de la microdureté des alliages modèles et des aciers inoxydables austéno-ferritiques à l'état de réception.**

| Noms          | HV <sub>0.05</sub> Ferrite | HV <sub>0.05</sub> Austénite |
|---------------|----------------------------|------------------------------|
| A-350 [10,11] | 308±18                     | /                            |
| C-350 [1,13]  | 256±9                      | /                            |
| 8NiSi [15]    | 165±23                     | 120±13                       |
| 8NiSiMo [15]  | 225±21                     | 187±15                       |
| 10Ni [15]     | 186±32                     | 191±27                       |
| 10NiMo [15]   | 219±21                     | 172±27                       |
| 10NiSi [15]   | 167±54                     | 114±9                        |
| 10NiSiMo [15] | 188±33                     | 168±17                       |
| 10NiSiMn      | 215±25                     | /                            |
| 10NiSiMnMo    | 223±52                     | /                            |

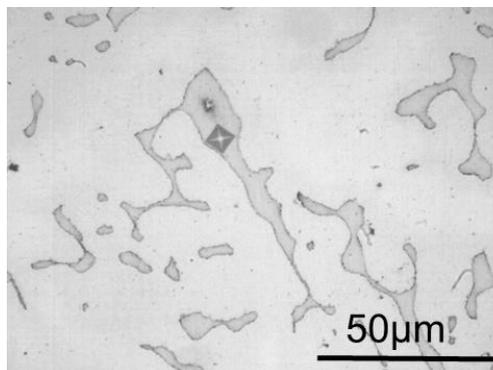
La ferrite des alliages modèles a une microdureté à l'état initial, HV<sub>0.05</sub>(t), inférieure à celles des aciers inoxydables austéno-ferritiques (Tableau 35). La ferrite de l'alliage 10NiSiMnMo, qui a une composition nominale la plus proche de celle de la ferrite de l'acier A-350, possède une microdureté de seulement 223±52 HV<sub>0.05</sub> par rapport à la ferrite de l'acier A-350 de 308±18 HV<sub>0.05</sub>. Il est également à remarquer que les incertitudes de mesure sur les microduretés des alliages modèles sont supérieures à celles des microduretés des aciers inoxydables austéno-ferritiques. De plus, l'incertitude assimilée à un écart type est d'autant plus élevée que la teneur en ferrite est faible (alliages 10NiSi et 10Ni). Ceci est très probablement dû à la taille des ilots de ferrite.

Dans les figures qui vont suivre, nous allons séparer les vieillissements à 350 °C et à 400 °C en deux graphiques distincts, mais toujours en fonction du temps équivalent à 323 °C (voir chapitre 1). L'évolution, en fonction du temps de vieillissement, de l'écart de microdureté de la ferrite,  $\Delta HV_{0.05} = HV_{0.05}(t) - HV_{0.05}(t=0)$ , est illustrée sur les graphiques de la Figure 72 pour les différents alliages vieillis. L'évolution de la microdureté de l'austénite n'a pas été mesurée car l'austénite n'évolue pas dans le temps [1,13–15].



**Figure 72 :** Evolution de  $\Delta HV_{0,05}$  de la ferrite des alliages modèles en fonction du temps équivalent à 323 °C (a) pour le vieillissement à 350 °C et (b) pour le vieillissement à 400 °C.

L'évolution de  $\Delta HV_{0,05}$  de la ferrite est quasi identique pour les différents alliages modèles (Figure 72). Au regard des incertitudes, le Ni et le Mn ne semblent donc pas influencer l'évolution de  $\Delta HV_{0,05}$ . Cependant, en regardant plus précisément, les alliages modèles avec du Mo (triangles, Figure 72) ont tendance à durcir un peu plus avec le vieillissement thermique. Les alliages avec du Mo sont également les alliages avec le plus de ferrite, ce comportement pourrait donc être lié à une influence moindre de l'austénite sous-jacente. Malgré la procédure de Gonzales et al. [14], l'incertitude sur les microduretés des ferrites des alliages modèles reste très élevée. L'empreinte faite par l'indenteur occupe souvent tout l'îlot de ferrite et est proche des joints d'interphase austénite/ferrite, comme montré sur la micrographie de la Figure 73. La mesure de microdureté se trouve ainsi biaisée par l'austénite sous-jacente qui est molle.



**Figure 73 :** Micrographie de l'alliage modèle 8NiSi à l'état de référence. Les parties claires correspondent à l'austénite et les parties foncées à la ferrite. En noir, une empreinte de microdureté sous 50 g.

Une des solutions serait de diminuer la charge de l'indenteur, mais dans ce cas, l'incertitude liée à la machine et l'incertitude liée à la lecture des diagonales augmente, comme l'a étudié A. Houssaye [15]. Au regard des résultats obtenus, il est difficile de statuer sur le rôle des éléments d'addition sur le durcissement entre les alliages modèles, la contribution de l'austénite au durcissement ne pouvant être déterminée. Des études en nano-indentation sont nécessaires.

L'évolution de l'écart de dureté de la ferrite selon la température de vieillissement, en prenant en compte les aciers inoxydables austéno-ferritiques, est illustrée sur la Figure 74 avec (a) les vieillissements à 350 °C et (b) les vieillissements à 400 °C.

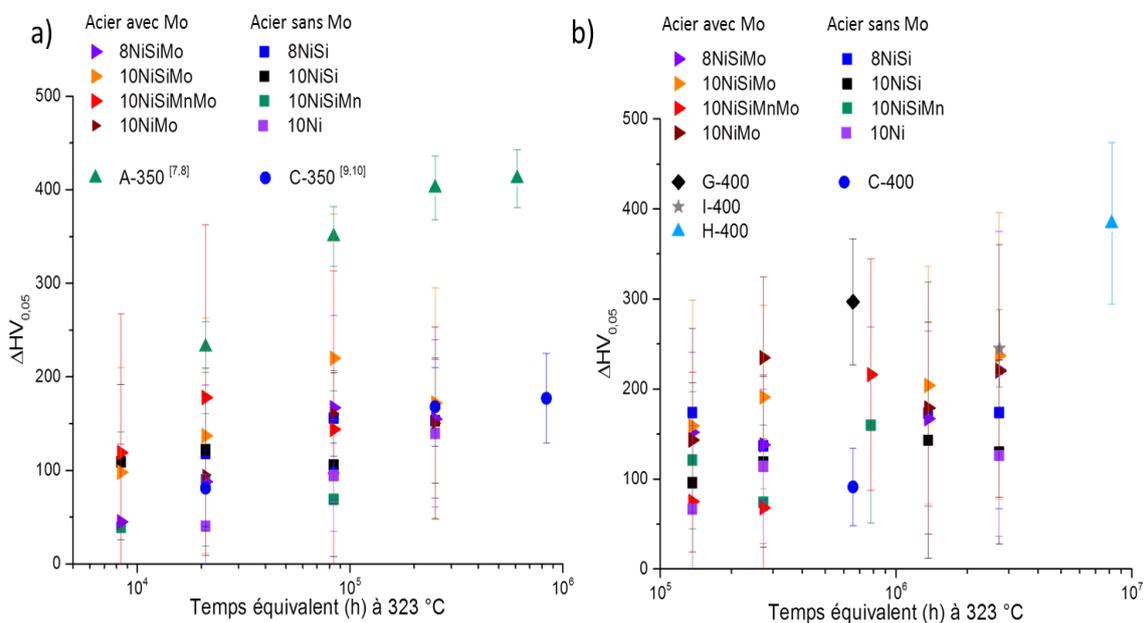


Figure 74 : Evolution de l'écart de la microdureté,  $\Delta HV_{0.05}$ , de la ferrite des alliages modèles et des aciers inoxydables austéno-ferritiques en fonction du temps équivalent à 323 °C pour (a) le vieillissement à 350 °C et (b) le vieillissement à 400 °C.

Aucune ferrite d'alliage modèle ne durcit autant que celle de l'acier A-350 à 350 °C et des aciers G-400 et H-400 à 400 °C. A 350 °C, le durcissement de la ferrite des alliages modèles est plus proche de celui de la ferrite de l'acier C-350. A 400 °C, le durcissement des ferrites des alliages modèles est intermédiaire entre celle des aciers avec Mo (aciers G-400 et H-400) et celle de l'acier sans Mo (acier C-400).

### III. Effets des éléments d'addition sur les transformations de phases de phases

#### 1. Microstructures obtenues en sonde atomique

La Figure 75 présente des volumes 3D issus de la ferrite obtenus par sonde atomique pour les alliages modèles vieillis 2 500 h, 10 000 h et 30 000 h à 350 °C. Les alliages 8NiSiMo, 10NiSi, 10NiSiMo, 10NiSiMn et 10NiSiMnMo sont présentés.

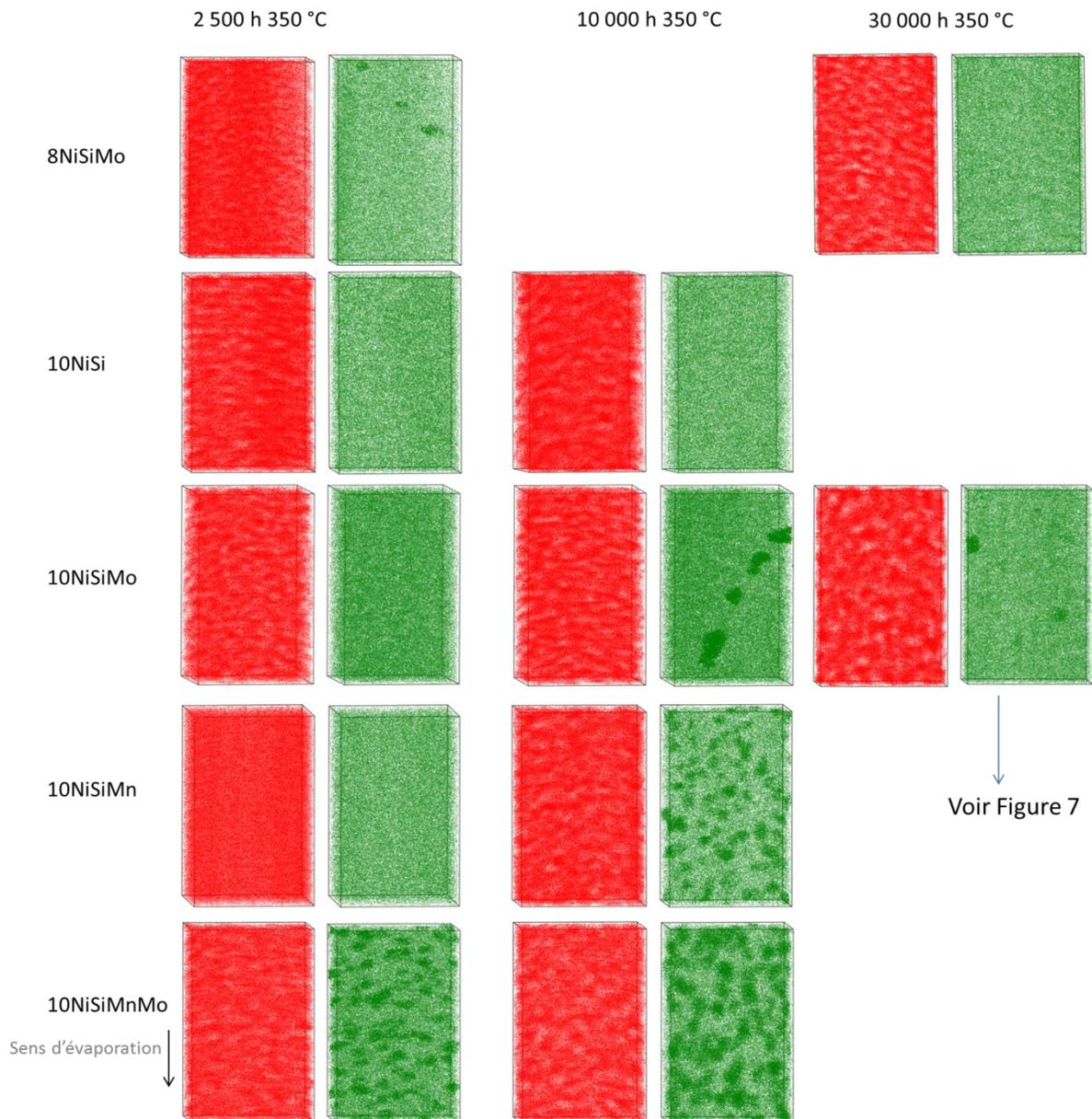
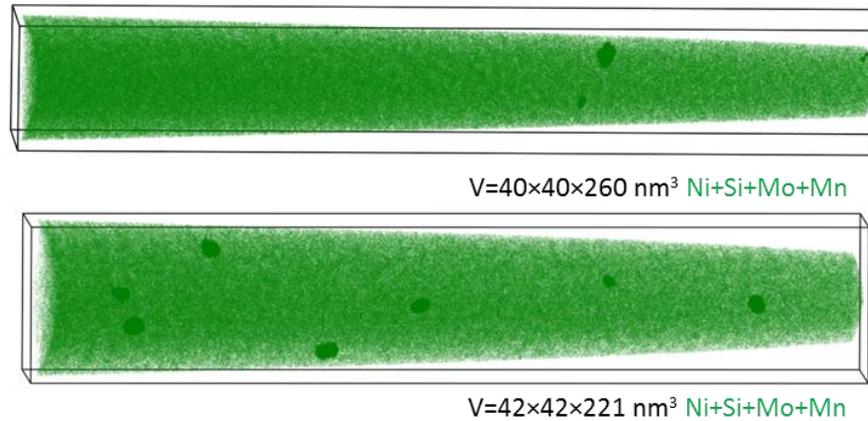


Figure 75 : Distribution des atomes de Cr (en rouge) et des atomes de Ni+Si+Mo+Mn (en vert) après des vieillissements de 2 500 h, 10 000 h et 30 000 h à 350 °C pour les alliages modèles 8NiSiMo, 10NiSi, 10NiSiMo, 10NiSiMn et 10NiSiMnMo. Volume = 30×30×50 nm<sup>3</sup>.

La Figure 76 présente la distribution des atomes Ni+Si+Mo+Mn dans l'alliage 10NiSiMo vieilli 30 000 h à 350 °C. La distribution des particules est assez hétérogène, hétérogénéité qui semble plutôt liée aux premiers stades de germination aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  qu'à la présence de dislocations.



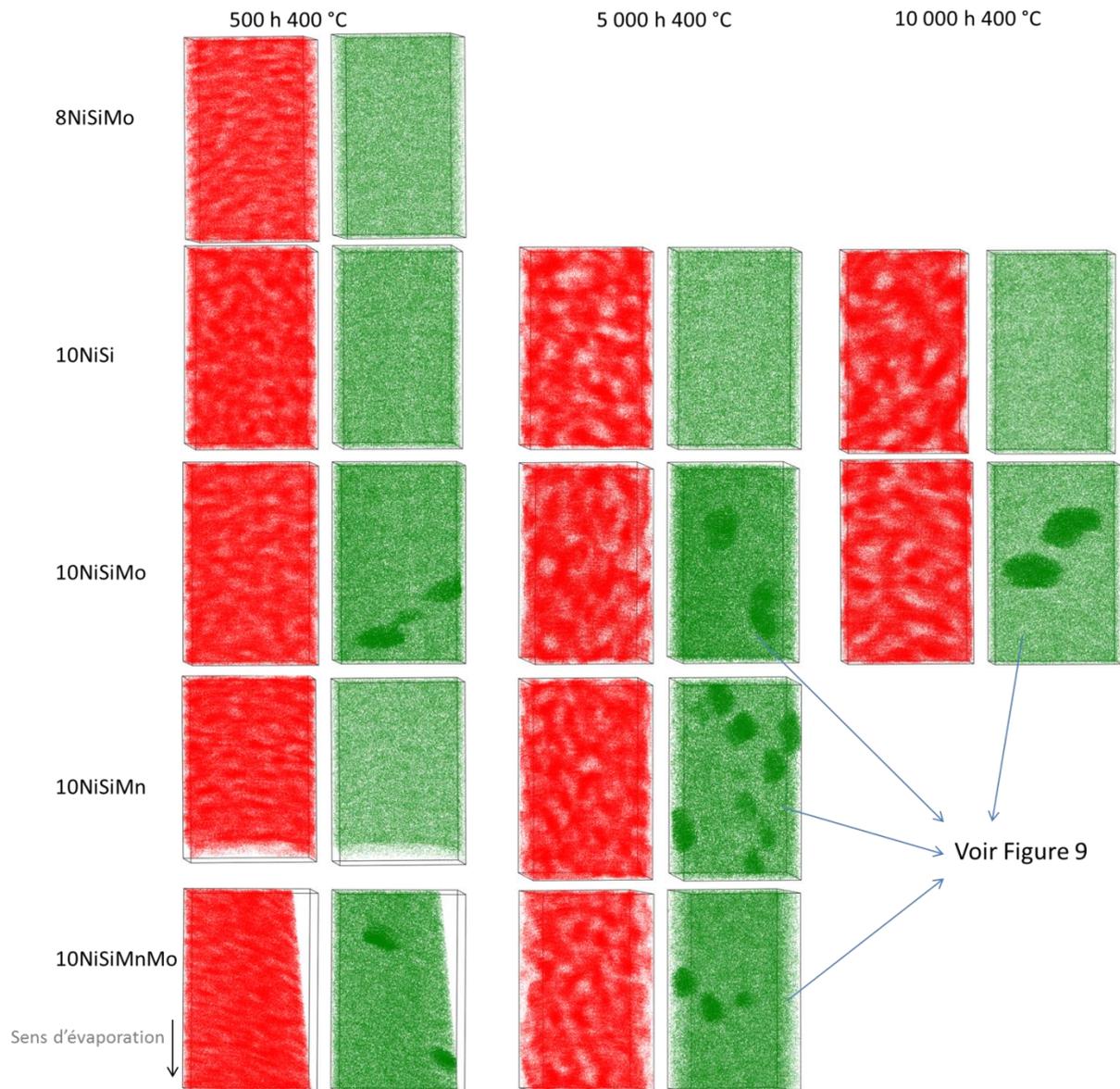
**Figure 76 : Distribution des atomes de Ni+Si+Mo+Mn (en vert) après un vieillissement de 30 000 h à 350 °C pour l'alliage modèle 10NiSiMo.**

A 350 °C, selon les temps de vieillissement et l'alliage modèle, la microstructure de la ferrite est différente. Des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  et des particules de phase G sont présentes pour certains alliages modèles. Deux groupes de microstructure de la ferrite des alliages modèles après vieillissement peuvent être ainsi identifiés :

- Un groupe d'alliages où des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  et des particules de phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  sont présentes, *I-SG*. Ce groupe contient les alliages modèles 10NiSiMo, 10NiSiMn et 10NiSiMnMo. Il est cependant intéressant de noter que pour certaines conditions, la précipitation de phase G présente un retard cinétique : 2 500 h à 350 °C pour 10NiSiMn et de 30 000 h pour 10NiSiMo. Un alliage présente également un retard cinétique de 2 500 h pour la décomposition spinodale. Il s'agit de l'alliage 10NiSiMn.
- Un groupe d'alliages qui présente seulement des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$ , le groupe *III-S*. Il s'agit des alliages modèles 8NiSiMo et 10NiSi pour l'ensemble des vieillissements étudiés. Selon l'alliage modèle étudié, on a ou pas intercepté des particules de phase G le long de dislocations. Il est intéressant de noter que Emo [13] a observé des particules de phase G le long des dislocations dans les alliages 8NiSi et 8NiSiMo.

A la différence des mesures des  $\Delta HV_{0,05}$ , une influence des éléments Ni, Mn et Mo, détaillée par la suite, sur la décomposition de la ferrite pour des vieillissements à 350 °C est observée.

La Figure 77 présente les différentes microstructures obtenues pour les alliages modèles après un vieillissement thermique de 500 h, 5 000 h et 10 000 h à 400 °C.



**Figure 77 :** Distribution des atomes de Cr (en rouge) et des atomes de Ni+Si+Mo+Mn (en vert) après des vieillissements de 500 h, 5 000 h et 10 000 h à 400 °C pour les alliages modèles 8NiSiMo, 10NiSi, 10NiSiMo, 10NiSiMn et 10NiSiMnMo. Volume=30×30×50 nm<sup>3</sup>. Le volume pour l'alliage 10NiSiMn vieilli à 500 h à 400 °C est de V=30×30×43 nm<sup>3</sup>.

La Figure 78 présente la distribution des atomes Ni+Si+Mo+Mn dans les alliages 10NiSiMo, 10NiSiMn et 10NiSiMnMo. Dans chacune des pointes, des particules de phase G ont été observées. Il est donc peu probable qu'elles soient toutes associées à des dislocations, excepté peut-être pour un des volumes de l'alliage 10NiSiMo 5000 h présenté Figure 78.

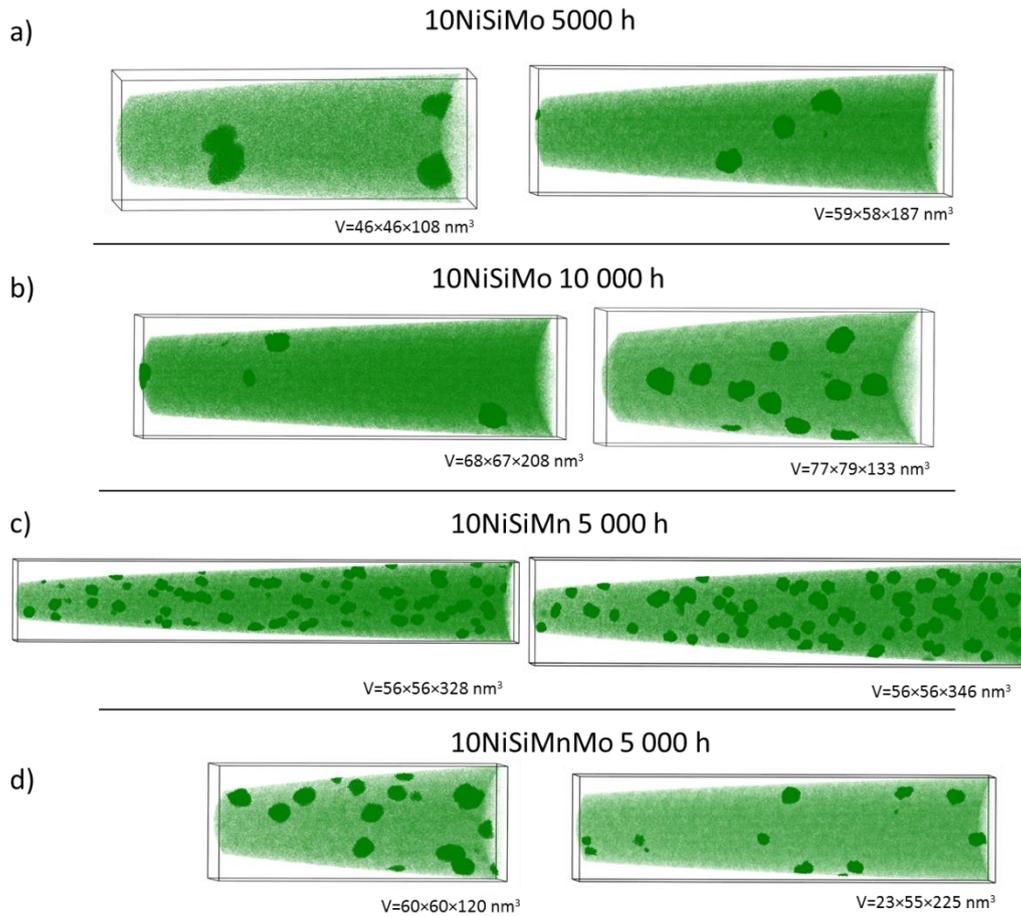


Figure 78 : Distribution des atomes de Ni+Si+Mo+Mn (en vert) pour différentes pointes (a) pour l'alliage modèle 10NiSiMo vieilli 5 000 h, (b) pour l'alliage modèle 10NiSiMo vieilli 10 000 h, (c) pour l'alliage modèle 10NiSiMn vieilli 5 000 h et (d) pour l'alliage modèle 10NiSiMnMo vieilli 5 000 h à 400 °C.

Tout comme à 350 °C, on obtient les mêmes groupes. A 400 °C, le retard cinétique de la précipitation de la phase G est de 5 000 h. En effet pour l'ensemble des alliages, on n'observe pas de précipitation de phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  avant 5000 h.

## 2. Décomposition spinodale

A 350 °C, l'ensemble des alliages modèles des groupes *I-SG* et *III-S* se décompose en zones  $\alpha$  et  $\alpha'$ , via un mécanisme de décomposition spinodale dès 1 000 h (temps de vieillissement minimum étudié). La décomposition spinodale a été caractérisée selon les mêmes méthodes que pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques industriels.

a) *Longueur d'onde et amplitude*

La Figure 79 montre l'évolution, en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C, de la longueur d'onde et de l'amplitude pour les alliages modèles vieillis à 350 °C. Pour les alliages modèles vieillis à 400 °C, les données mesurées sont données sur la Figure 80.

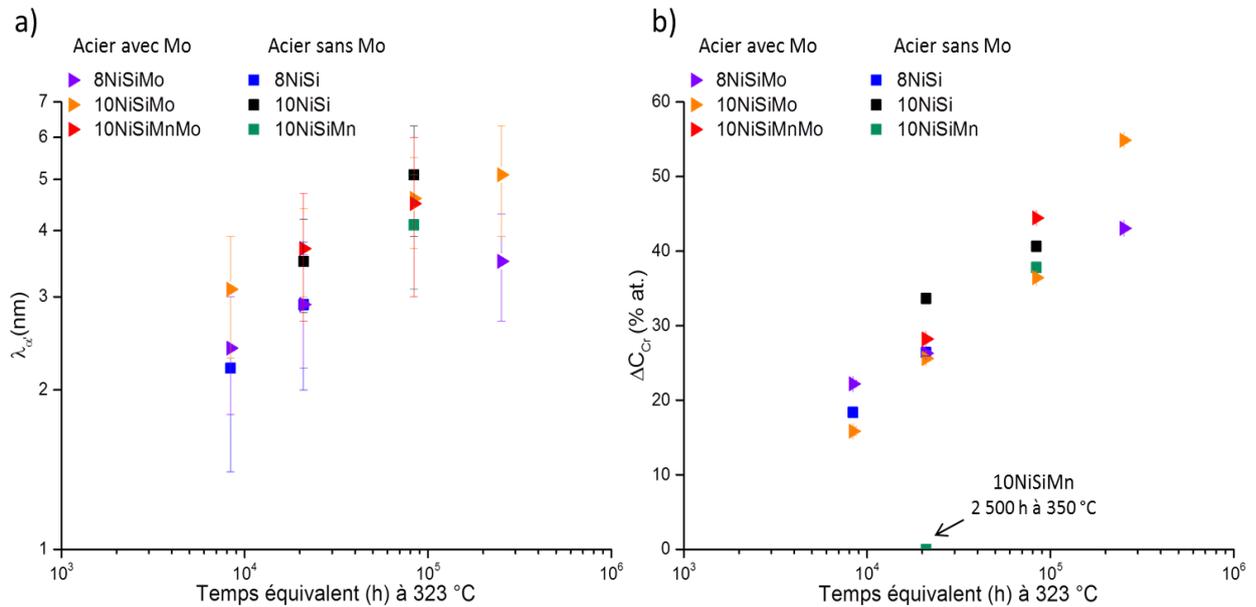


Figure 79 : Evolution (a) de la longueur d'onde (b) et de l'amplitude de décomposition en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C pour les alliages modèles vieillis à 350 °C.

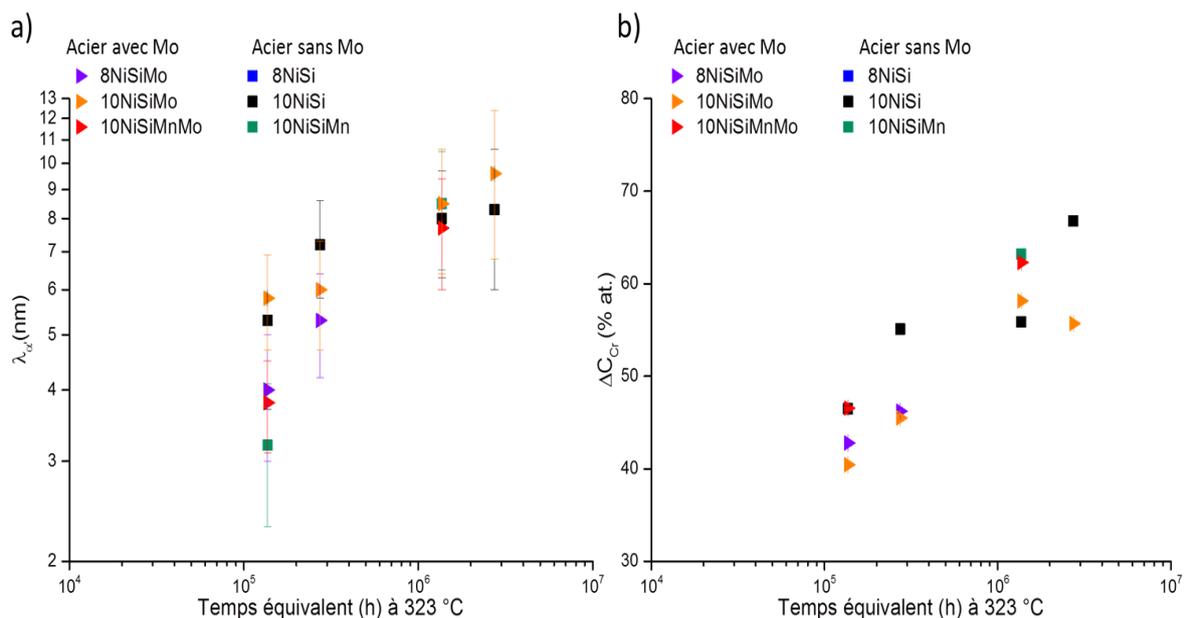


Figure 80 : Evolution (a) de la longueur d'onde (b) et de l'amplitude de décomposition en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C pour les alliages modèles vieillis à 400 °C.

La Figure 81 donne les différentes longueurs d'ondes obtenues pour chaque pointe analysée pour les alliages 10NiSiMo et 8NiSiMo, en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C.

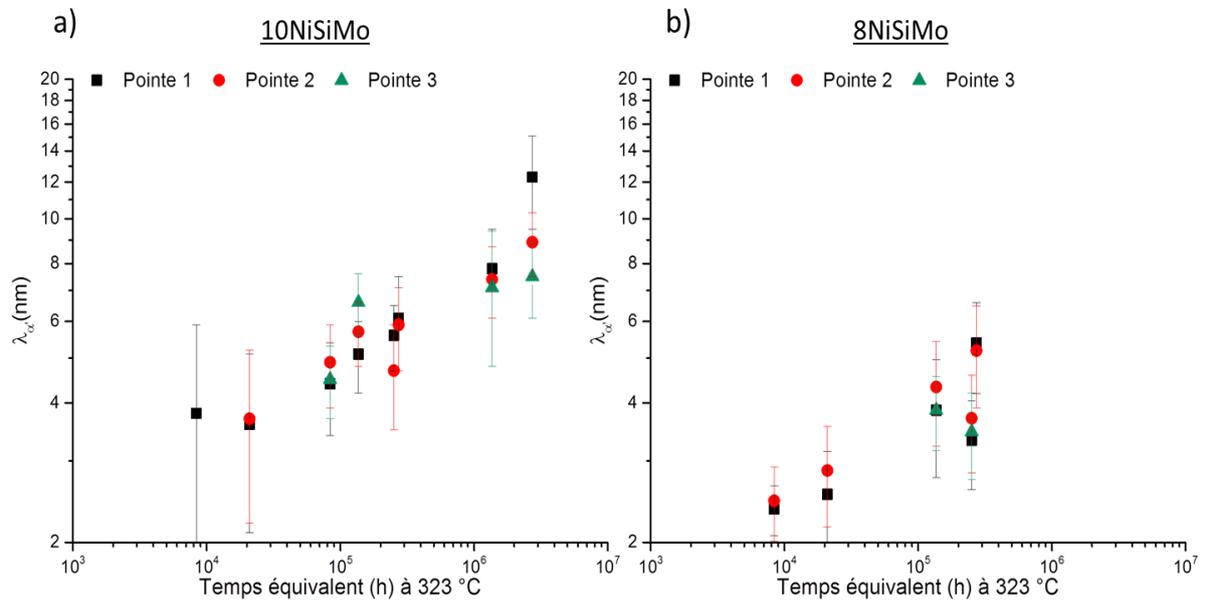


Figure 81 : Evolution de la longueur d'onde de décomposition spinodale en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C pour (a), l'alliage 10NiSiMo et (b), pour l'alliage 8NiSiMo vieillis à 350 °C et à 400 °C

L'évolution de la longueur d'onde des différents alliages montre que les différences observées entre les différents alliages (Figure 79 et Figure 80) ne sont pas plus importantes que celles observées entre deux pointes d'un même alliage modèle pour un même vieillissement (Figure 81) sauf peut-être aux temps courts. Excepté pour l'alliage 10NiSiMn vieilli 2 500 h à 350 °C pour lequel aucune décomposition spinodale n'est observée, aucun effet significatif des différentes espèces chimiques n'apparaît clairement. Cependant, une analyse plus fine révèle que l'évolution temporelle de la longueur d'onde apparaît plus lente pour les alliages avec une teneur en Ni inférieure à 5 %at. dans la ferrite (Figure 82) même si cette différence est faible au regard des incertitudes de mesures.

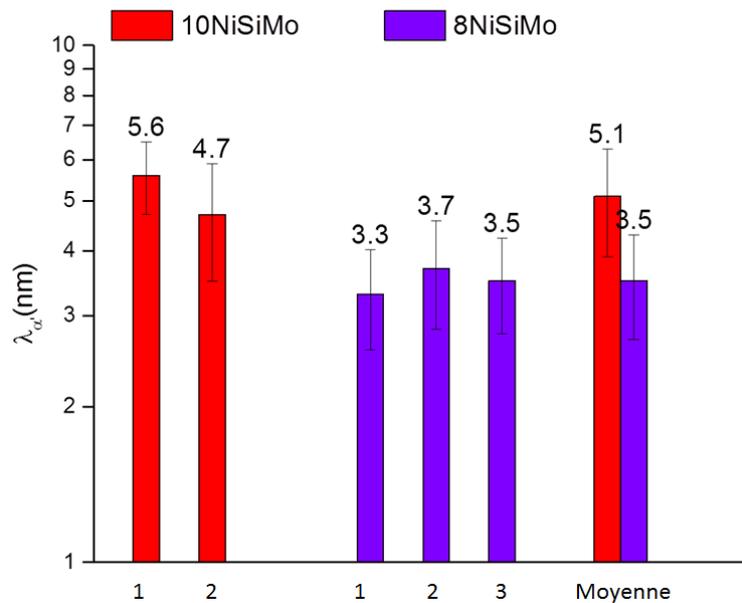


Figure 82 : Longueur d'onde de décomposition mesurée en fonction du numéro de la pointe analysée ainsi que la moyenne des longueurs d'ondes obtenue pour les alliages modèles 10NiSiMo et 8NiSiMo vieillis 30 000 h à 350 °C.

Pour la variation d'amplitude (Figure 79b et Figure 80b), aucune tendance liée à la différence de composition n'est observée. De plus, l'amplitude évolue toujours après 10 000 h à 400 °C. Les compositions d'équilibre des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  pour la gamme de vieillissement étudiée ne sont donc toujours pas atteintes.

Avec l'étude des alliages modèles, il est possible de statuer sur l'influence de la phase G sur l'évolution de la décomposition spinodale (Figure 75 et Figure 77). Les particules de phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  uniquement présentes dans 10NiSiMn et 10NiSiMnMo (groupe *I-SG*) n'influencent pas l'évolution de la décomposition spinodale. En effet, la longueur d'onde et l'amplitude de la spinodale dans la ferrite des alliages 10NiSiMn et 10NiSiMnMo sont comparables aux valeurs obtenues pour les alliages 10NiSi et 10NiSiMo pour lesquels il n'y a pas de phase G. Ce résultat sur l'effet de la phase G sur la cinétique de décomposition spinodale est identique aux résultats obtenus dans le chapitre 3 après revieillissement. De même les particules de phase G présentes le long des dislocations (alliages avec Mo) n'influencent pas la décomposition spinodale.

Au-delà de la cinétique de décomposition spinodale, un des résultats surprenant est qu'à 2 500 h à 350 °C, l'alliage 10NiSiMn ne présente pas de décomposition spinodale. L'erreur de manipulation, et de vieillissement sont exclus car l'alliage 10NiSiMnMo qui présente une décomposition de la ferrite, a la même histoire thermique (même ampoule, four de vieillissement et trempe). Pour montrer que l'alliage est homogène en Cr, le paramètre V (chapitre 2) a été calculé pour les différents aciers inoxydables austéno-ferritiques et alliages modèles vieillis 2 500 h à 350 °C. Les résultats sont donnés dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Paramètre V du chrome au sein de la ferrite des différents alliages modèles et aciers inoxydables austéno-ferritiques vieillis 2 500 h à 350 °C

| Noms          | Paramètre V |
|---------------|-------------|
| A-350 [10,11] | 0.35        |
| C-350 [13]    | 0.37        |
| 10NiSi        | 0.75        |
| 10NiSiMo      | 0.83        |
| 10NiSiMn      | 0.07        |
| 10NiSiMnMo    | 0.5         |

Le paramètre V, pratiquement égal à 0 pour l'alliage 10NiSiMn, montre que la répartition du Cr au sein de la ferrite est homogène pour le vieillissement à 2 500 h à 350 °C. Pour les autres vieillissements étudiés (10 000 h à 350 °C et les vieillissements à 400 °C), la ferrite de l'alliage 10NiSiMn se décompose en zones  $\alpha$  et  $\alpha'$ . Cet alliage a donc un retard cinétique par rapport aux autres alliages modèles. Malgré ce retard, dès 10 000 h à 350 °C, l'alliage présente une longueur d'onde et une amplitude comparables à celles de la décomposition spinodale des alliages 10NiSiMo et 10NiSiMnMo. Ce retard cinétique est peut-être un effet du Mn qui est compensé par l'ajout du Mo pour l'alliage 10NiSiMnMo mais ceci apparaît surprenant.

### *b) Cinétique de la décomposition spinodale*

La Figure 83 illustre l'évolution de la longueur d'onde en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C pour l'ensemble des alliages à faible teneur en Ni (8NiSi et 8NiSiMo) et à forte teneur en Ni (10NiSi, 10NiSiMo, 10NiSiMn et 10NiSiMnMo).

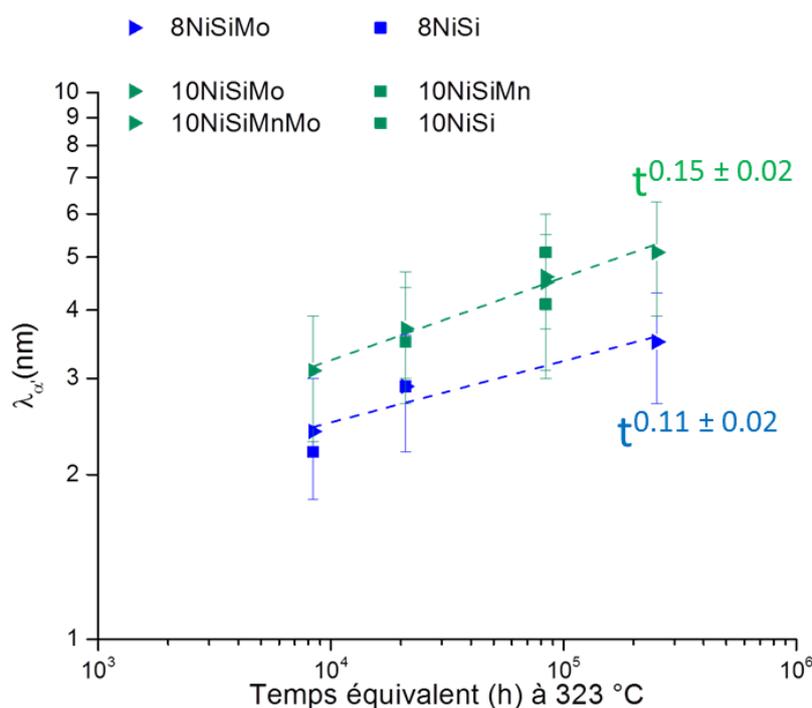


Figure 83 : Evolution de la longueur d'onde de décomposition en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C pour l'ensemble des alliages modèles avec 10 % de Ni et 8 % de Ni vieillis à 350 °C. Chaque trait en pointillés représente la cinétique de la décomposition selon loi puissance de la forme  $\lambda=at^b$

L'évolution de la longueur d'onde des alliages modèles peut être décrite comme une loi puissance de la forme  $\lambda=at^b$ . L'exposant effectif a été mesuré en considérant les alliages selon leur concentration en Ni dans la ferrite. En effet, ni le Mo, ni le Mn n'influence la cinétique comme on peut le voir sur la Figure 83.

Tout comme pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques A-350, B-350 et C-350 [1,10,11,13], aucune évolution dans le temps de l'exposant effectif n'est observée. Les alliages avec environ 6.5 %at de Ni dans la ferrite ont un exposant effectif de 0.15 alors que les alliages avec environ 5 %at de Ni ont un exposant effectif plus faible et égal à 0.11.

Sur la Figure 84, sont reportées les longueurs d'ondes mesurées dans les aciers industriels et les alliages modèles. Il est intéressant de noter que les longueurs d'onde mesurées dans les alliages modèles sont identiques à celles mesurées dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques. Comme constaté dans le chapitre 4, la longueur d'onde dans les aciers industriels moins riches en Ni et en Mo est légèrement plus faible que celle mesurée dans les aciers avec Mo et plus riches en Ni.

En prenant en compte les aciers inoxydables austéno-ferritiques et les alliages modèles selon leur concentration en Ni dans la ferrite dans le calcul des exposants (Figure 84), les exposants effectifs trouvés sont égaux à 0.15 pour les aciers et alliages avec une concentration de Ni dans la ferrite supérieure à 5 %at et à 0.12 pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques et

alliages avec une concentration de Ni dans la ferrite inférieure à 5 %at. Ces exposants sont similaires à ceux trouvés dans la littérature [1,10,11,13] pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques avec Mo et sans Mo. Même s'il est difficile de conclure quant au fait que cet écart soit significatif ou pas, il est clair que les longueurs d'ondes sont plus faibles dans les alliages ou aciers moins riches en Ni. Au vu des résultats obtenus avec l'étude des alliages modèles et ceux présentés sur la Figure 84, on peut conclure que la faible de différence cinétique est due au Ni et non au Mo. Les résultats sont cohérents avec la littérature [5–9] qui montre que dans le cas d'alliages ternaires Fe-Cr-Ni, le Ni a pour effet d'accélérer la cinétique de décomposition. Si on raisonne non pas en écart de longueur d'onde mais en écart temporel, pour une même longueur d'onde, l'écart entre les deux familles correspondrait à une décade pour un vieillissement à 323 °C.

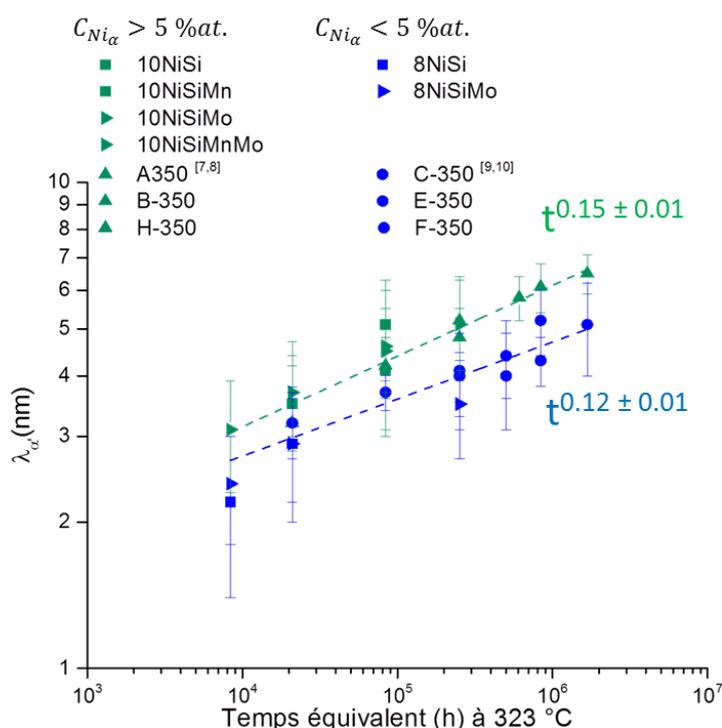


Figure 84 : Evolution de la longueur d'onde de décomposition en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C pour l'ensemble des aciers inoxydables austéno-ferritiques et alliages modèles vieillis à 350 °C.

### c) Evolution de la composition des zones $\alpha$ et $\alpha'$

Pour les vieillissements à 350 °C, les compositions des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont données dans le Tableau 37 et le Tableau 38 pour les alliages modèles et pour l'acier A-350 qui a une composition proche de celle de l'alliage 10NiSiMnMo.

Chapitre 5 : Influence des éléments d'addition sur la cinétique de vieillissement et les transformations de phase

**Tableau 37 : Composition (%at.) des zones  $\alpha$  selon le temps de vieillissement à 350 °C pour les différents alliages modèles et l'acier A-350. Des traces de V, Cu et P sont aussi détectées. Les alliages du groupe I-SG sont indiqués en gras.**

| Alliage              | $t_v$ (h) | Ni                                | Si       | Mo      | Mn        | C         | Cr       | Fe       |
|----------------------|-----------|-----------------------------------|----------|---------|-----------|-----------|----------|----------|
| 8NiSiMo              | 30 000    | 4.5±0.1                           | 1.3±0.1  | 1.3±0.1 | 0.02±0.01 | 0.02±0.01 | 7.9±0.1  | 84.6±0.1 |
| 10NiSi               | 2 500     | 5.6±0.1                           | 1.6±0.1  | 0       | 0.03±0.01 | 0.04±0.01 | 11.2±0.1 | 81.5±0.1 |
| 10NiSi               | 10 000    | 5.6±0.1                           | 1.7±0.1  | 0       | 0.04±0.01 | 0.03±0.01 | 7.9±0.1  | 84.6±0.1 |
| <b>10NiSiMo</b>      | 2 500     | 6.0±0.1                           | 1.6±0.1  | 1.7±0.1 | 0.02±0.01 | 0.05±0.01 | 11.0±0.1 | 79.5±0.1 |
| <b>10NiSiMo</b>      | 10 000    | 6.9±0.1                           | 1.9±0.1  | 1.9±0.1 | 0.02±0.01 | 0.02±0.01 | 10.2±0.1 | 78.6±0.1 |
| <b>10NiSiMo</b>      | 30 000    | 6.2±0.2                           | 1.3±0.1  | 1.2±0.1 | 0.01±0.01 | 0.04±0.02 | 4.8±0.2  | 86.4±0.3 |
| <b>10NiSiMn</b>      | 2 500     | Aucune zone $\alpha$ et $\alpha'$ |          |         |           |           |          |          |
| <b>10NiSiMn</b>      | 10 000    | 4.5±0.1                           | 1.3±0.1  | /       | 0.22±0.02 | 0.08±0.01 | 10.1±0.1 | 83.7±0.1 |
| <b>10NiSiMnMo</b>    | 2 500     | 4.5±0.1                           | 1.6±0.05 | 1.9±0.1 | 0.27±0.02 | 0.06±0.01 | 12.6±0.1 | 78.9±0.2 |
| <b>10NiSiMnMo</b>    | 10 000    | 3.8±0.1                           | 0.9±0.1  | 1.3±0.1 | 0.10±0.01 | 0.05±0.01 | 7.6±0.1  | 86.2±0.1 |
| <b>A-350 [10,11]</b> | 2 500     | 4.4±0.1                           | 1.8±0.1  | 2.0±0.1 | 0.30±0.10 | /         | 19.1±0.2 | 72.4±0.3 |
| <b>A-350 [10,11]</b> | 10 000    | 4.0±0.1                           | 1.7±0.1  | 2.0±0.1 | 0.30±0.10 | /         | 18.4±0.2 | 73.6±0.2 |
| <b>A-350 [10,11]</b> | 30 000    | 4.5±0.1                           | 1.3±0.1  | 1.8±0.1 | 0.20±0.10 | /         | 16.4±0.1 | 75.7±0.2 |

**Tableau 38 : Composition (%at.) des zones  $\alpha'$  selon le temps de vieillissement à 350 °C pour les différents alliages et l'acier A-350. Des traces de V, Cu et P sont aussi détectées. Les alliages du groupe I-SG sont indiqués en gras.**

| Alliage              | $t_v$ (h) | Ni                                | Si      | Mo      | Mn          | C           | Cr       | Fe       |
|----------------------|-----------|-----------------------------------|---------|---------|-------------|-------------|----------|----------|
| 8NiSiMo              | 30 000    | 3.6±0.1                           | 2.6±0.1 | 2.3±0.1 | 0.04±0.01   | 0.02±0.01   | 50.9±0.2 | 40.3±0.2 |
| 10NiSi               | 2 500     | 4.2±0.1                           | 2.6±0.1 | 0       | 0.03±0.01   | 0.03±0.01   | 44.9±0.1 | 48.2±0.1 |
| 10NiSi               | 10 000    | 3.5±0.1                           | 2.8±0.1 | 0       | 0.03±0.01   | 0.03±0.01   | 48.6±0.1 | 45.0±0.1 |
| <b>10NiSiMo</b>      | 2 500     | 5.7±0.1                           | 2.4±0.1 | 2.7±0.1 | 0.02 ± 0.01 | 0.04 ± 0.01 | 36.6±0.1 | 52.5±0.1 |
| <b>10NiSiMo</b>      | 10 000    | 4.8±0.1                           | 2.8±0.1 | 3.3±0.1 | 0.03 ± 0.01 | 0.02 ± 0.01 | 46.9±0.1 | 42.2±0.1 |
| <b>10NiSiMo</b>      | 30 000    | 3.5±0.1                           | 2.8±0.1 | 3.1±0.1 | 0.02±0.01   | 0.03±0.01   | 59.7±0.3 | 30.8±0.3 |
| <b>10NiSiMn</b>      | 2 500     | Aucune zone $\alpha$ et $\alpha'$ |         |         |             |             |          |          |
| <b>10NiSiMn</b>      | 10 000    | 3.7±0.1                           | 2.5±0.1 | /       | 0.63±0.02   | 0.09±0.01   | 47.8±0.1 | 45.1±0.1 |
| <b>10NiSiMnMo</b>    | 2 500     | 4.8±0.1                           | 2.5±0.1 | 2.9±0.1 | 0.60 ± 0.03 | 0.06 ± 0.01 | 40.8±0.2 | 48.1±0.2 |
| <b>10NiSiMnMo</b>    | 10 000    | 3.8±0.1                           | 2.2±0.1 | 2.6±0.1 | 0.52 ± 0.02 | 0.05 ± 0.01 | 52.1±0.1 | 38.6±0.1 |
| <b>A-350 [10,11]</b> | 2 500     | 5.0±0.1                           | 2.6±0.1 | 2.1±0.1 | 0.50 ± 0.10 | /           | 34.7±0.2 | 55.1±0.2 |
| <b>A-350 [10,11]</b> | 10 000    | 4.7±0.1                           | 2.3±0.1 | 2.0±0.1 | 0.40 ± 0.10 | /           | 37.3±0.2 | 53.3±0.2 |
| <b>A-350 [10,11]</b> | 30 000    | 4.9±0.1                           | 2.1±0.1 | 2.0±0.1 | 0.40±0.10   | /           | 37.9±0.3 | 52.7±0.3 |

Deux tendances sont observées :

- Pour les alliages avec une précipitation de phase G (groupe *I-SG*) : les zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  s'appauvrissent en éléments G-gènes au profit d'un enrichissement des particules de phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  ;
- Pour les alliages du groupe *III-S* : Les zones  $\alpha$  s'enrichissent en Ni avec le temps de vieillissement et les zones  $\alpha'$  s'enrichissent en Si et Mo et s'appauvrissent en Ni.

Pour les vieillissements à 400 °C, les compositions des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont données dans le Tableau 39 et le Tableau 40.

**Tableau 39 : Composition (%at.) des zones  $\alpha$  selon le temps de vieillissement à 400 °C pour les différents alliages. Des traces de V, Cu et P sont aussi détectées. . Les alliages du groupe *I-SG* sont indiqués en gras.**

| Alliage           | $t_v$ (h) | Ni      | Si      | Mo       | Mn          | C         | Cr      | Fe       |
|-------------------|-----------|---------|---------|----------|-------------|-----------|---------|----------|
| 8NiSiMo           | 500       | 4.1±0.1 | 1.4±0.1 | 1.5±0.1  | 0.01±0.01   | 0.01±0.01 | 7.8±0.1 | 85.0±0.1 |
| 8NiSiMo           | 1000      | 4.3±0.1 | 1.3±0.1 | 1.2±0.1  | 0.01±0.01   | Trace     | 6.7±0.1 | 86.5±0.1 |
| 10NiSi            | 500       | 5.7±0.1 | 1.4±0.1 | Trace    | 0.03±0.01   | 0.07±0.01 | 7.8±0.1 | 84.9±0.1 |
| 10NiSi            | 1000      | 4.7±0.1 | 1.5±0.1 | Trace    | 0.01±0.01   | 0.04±0.01 | 5.9±0.2 | 87.7±0.2 |
| 10NiSi            | 5000      | 6.4±0.1 | 1.7±0.1 | Trace    | 0.04±0.1    | 0.02±0.1  | 6.4±0.1 | 85.4±0.1 |
| 10NiSi            | 10000     | 4.5±0.1 | 1.3±0.1 | 0.03±0.1 | 0.01±0.1    | 0.01±0.1  | 4.6±0.1 | 89.4±0.1 |
| <b>10NiSiMo</b>   | 500       | 5.9±0.1 | 1.6±0.1 | 1.8±0.1  | 0.04±0.01   | 0.01±0.01 | 9.1±0.2 | 81.5±0.2 |
| <b>10NiSiMo</b>   | 1000      | 5.9±0.1 | 1.5±0.1 | 1.5±0.1  | 0.01±0.01   | 0.04±0.01 | 8.6±0.2 | 82.3±0.2 |
| <b>10NiSiMo</b>   | 5000      | 5.3±0.1 | 1.5±0.1 | 1.2±0.1  | 0.01 ± 0.01 | 0.04±0.01 | 5.5±0.2 | 86.3±0.2 |
| <b>10NiSiMo</b>   | 10000     | 4.7±0.2 | 1.1±0.1 | 0.9±0.1  | 0.01±0.01   | 0.03±0.01 | 6.8±0.2 | 86.4±0.2 |
| <b>10NiSiMn</b>   | 500       | 5.6±0.1 | 1.5±0.1 | Trace    | 0.32±0.03   | Trace     | 8.6±0.1 | 83.8±0.2 |
| <b>10NiSiMn</b>   | 5000      | 3.7±0.1 | 1.0±0.1 | Trace    | 0.13±0.02   | Trace     | 5.1±0.1 | 90.0±0.1 |
| <b>10NiSiMnMo</b> | 500       | 4.2±0.1 | 1.3±0.1 | 1.5±0.1  | 0.25±0.02   | Trace     | 8.2±0.2 | 84.4±0.2 |
| <b>10NiSiMnMo</b> | 5000      | 4.4±0.1 | 1.2±0.1 | 1.1±0.1  | 0.23±0.01   | 0.03±0.01 | 4.9±0.1 | 88.6±0.1 |

**Tableau 40 : Composition (%at.) des zones  $\alpha'$  selon le temps de vieillissement à 400 °C pour les différents alliages. Des traces de V, Cu et P sont aussi détectées. Les alliages du groupe I-SG sont indiqués en gras.**

| Alliage           | $t_i$ (h) | Ni      | Si      | Mo       | Mn        | C         | Cr       | Fe       |
|-------------------|-----------|---------|---------|----------|-----------|-----------|----------|----------|
| 8NiSiMo           | 500       | 3.2±0.1 | 2.8±0.1 | 2.4±0.1  | 0.02±0.01 | 0.01±0.01 | 50.6±0.1 | 40.9±0.1 |
| 8NiSiMo           | 1000      | 3.3±0.1 | 2.7±0.1 | 2.4±0.1  | 0.02±0.01 | Trace     | 52.9±0.1 | 38.7±0.1 |
| 10NiSi            | 500       | 3.3±0.1 | 2.7±0.1 | Trace    | 0.03±0.01 | Trace     | 54.3±0.2 | 39.6±0.2 |
| 10NiSi            | 1000      | 2.5±0.1 | 2.5±0.1 | Trace    | 0.02±0.01 | 0.04±0.01 | 61.1±0.3 | 33.8±0.3 |
| 10NiSi            | 5000      | 2.4±0.1 | 2.7±0.1 | 0.01±0.1 | 0.04±0.1  | 0.03±0.1  | 62.3±0.1 | 32.5±0.1 |
| 10NiSi            | 10000     | 1.8±0.1 | 2.8±0.1 | 0.01±0.1 | 0.02±0.1  | 0.02±0.1  | 70.9±0.1 | 24.4±0.1 |
| <b>10NiSiMo</b>   | 500       | 3.9±0.1 | 2.4±0.1 | 2.5±0.1  | 0.02±0.01 | 0.01±0.01 | 49.5±0.2 | 41.6±0.2 |
| <b>10NiSiMo</b>   | 1000      | 3.8±0.1 | 2.3±0.1 | 2.9±0.1  | 0.04±0.01 | 0.02±0.01 | 54±0.2   | 36.9±0.2 |
| <b>10NiSiMo</b>   | 5000      | 2.9±0.1 | 2.6±0.1 | 3.0±0.1  | 0.03±0.01 | 0.02±0.01 | 63.7±0.2 | 27.6±0.2 |
| <b>10NiSiMo</b>   | 10000     | 2.7±0.1 | 2.3±0.1 | 2.6±0.1  | 0.03±0.01 | 0.04±0.01 | 62.5±0.2 | 29.8±0.2 |
| <b>10NiSiMn</b>   | 500       | 3.6±0.1 | 2.6±0.1 | Trace    | 0.74±0.03 | Trace     | 52.4±0.2 | 40.6±0.2 |
| <b>10NiSiMn</b>   | 5000      | 1.8±0.1 | 2.4±0.1 | Trace    | 0.62±0.03 | Trace     | 68.3±0.2 | 26.7±0.2 |
| <b>10NiSiMnMo</b> | 500       | 3.2±0.1 | 2.6±0.1 | 2.9±0.1  | 0.74±0.01 | 0         | 54.8±0.2 | 35.6±0.2 |
| <b>10NiSiMnMo</b> | 5000      | 2.3±0.1 | 2.5±0.1 | 3.0±0.1  | 0.78±0.01 | 0.03±0.01 | 67.2±0.1 | 24.2±0.1 |

Les teneurs en Ni des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  diminuent de façon significative entre 5 000 h et 10 000 h de vieillissement pour l'alliage 10NiSiMo. Ceci est en faveur d'une précipitation de phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$ .

Danoix et al. [16] estiment la limite de solubilité de Ni dans  $\alpha$  à 5-6% et dans  $\alpha'$  à 3.5-4 %at dans les aciers avec Mo à 400 °C. La limite de solubilité de Si a également été estimée à environ 1.7% dans  $\alpha$  et 2.4 %at dans  $\alpha'$ . Dans notre étude, le même ordre de grandeur est trouvé pour la concentration en Ni dans  $\alpha$  et  $\alpha'$  et pour la concentration en Si dans  $\alpha$ . Une concentration en Si légèrement supérieure à 2.4 %at. dans  $\alpha'$  est mesurée. Nous ne savons pas, à ce stade, s'il s'agit des limites de solubilité. Des temps de vieillissement plus longs sont nécessaires.

#### d) Synthèse

Au vu des résultats obtenus, le Mo et le Mn ne semblent avoir aucun effet sur la cinétique de décomposition spinodale dans les gammes de composition et de vieillissement étudiées, c'est-à-dire de 1 000 h à 30 000 h à 350 °C et de 500 h à 10 000 h à 400 °C. Le Ni semble accélérer légèrement la cinétique de décomposition spinodale. Les couplages Mn/Mo

et Ni/Mo n'entraînent pas d'effet supplémentaire sur la cinétique de décomposition spinodale. Aucune synergie n'a donc été mise en évidence. La différence de cinétique observée dans les aciers inoxydables austéno-ferritiques semble donc être due à la concentration en Ni.

### 3. Caractérisation de la précipitation de la phase G

#### a) *Particules aux interfaces $\alpha/\alpha'$*

##### Vieillissement à 350 °C

Au vu de l'influence des particules de phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  sur la dureté (chapitre 4), il apparaît important de caractériser cette transformation de phase selon la teneur en éléments, notamment les éléments G-gènes (Ni, Si, Mo et Mn).

Le Tableau 41 résume les données caractéristiques de la phase G pour les alliages modèles vieillis à 350 °C et le Tableau 42 la composition à cœur des particules.

**Tableau 41 : Mesures moyennes des caractéristiques des particules de phase G des alliages modèles 10NiSiMo vieillis 30 000 h à 350 °C, 10NiSiMnMo et 10NiSiMn vieillis 2 500 h et 10 000 h à 350 °C et l'ensemble des alliages modèles vieillis de 1 000 h à 30 000 h à 350 °C.**

| Alliage                 | Famille         | Vieillissement<br>(h et en °C) | $R_G$ (nm)                  | $N_V$ ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) |
|-------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 10NiSiMo                | Avec Mo         | 30 000 h à 350 °C              | 2.2*                        | 0.1*                               |
| 10NiSiMn                | Sans Mo         | 2 500 h à 350 °C               | Aucune particule de phase G |                                    |
| 10NiSiMn                | Sans Mo         | 10 000 h à 350 °C              | $1.5 \pm 0.5$               | $18.8 \pm 1.0$                     |
| 10NiSiMnMo              | Avec Mo         | 2 500 h à 350 °C               | $1.4 \pm 0.4$               | $21.3 \pm 1.5$                     |
| 10NiSiMnMo              | Avec Mo         | 10 000 h à 350 °C              | $1.9 \pm 0.8$               | $19.4 \pm 1.0$                     |
| Autres alliages modèles | Avec et Sans Mo | De 1 000 h à 30 000 h à 350 °C | Aucune particule de phase G |                                    |

\* Ces valeurs sont des ordres de grandeur car le nombre de particules est faible.

**Tableau 42 : Composition à cœur des particules de phase G des alliages modèles des alliages modèles 10NiSiMo vieillis 30 000 h à 350 °C, 10NiSiMnMo et 10NiSiMn vieillis 2 500 h et 10 000 h à 350 °C.**

| Alliage                 | Vieillissement    | Ni  | Si       | Mn      | Mo       | Cr        | Fe        | P         |
|-------------------------|-------------------|---|----------|---------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 10NiSiMo                | 30 000 h à 350 °C | 29.3±1.7  | 13.7±1.3 | 0.1±0.1 | 10.7±1.2 | 13.13±1.3 | 32.9±1.7  | /         |
| 10NiSiMn                | 10 000 h à 350 °C | 29.0±0.4  | 12.4±0.3 | 5.7±0.2 | 0        | 12.8±0.3  | 39.6±0.4  | 0.05±0.02 |
| 10NiSiMnMo              | 2 500 h à 350 °C  | 18.6±0.4  | 8.5±0.3  | 3.5±0.2 | 3.3±0.2  | 19.0±0.4  | 46.9±0.4  | 0.06±0.02 |
| 10NiSiMnMo              | 10 000 h à 350 °C | 32.5±0.5  | 16.4±0.4 | 6.0±0.3 | 3.5±0.2  | 11.1±0.3  | 29.29±0.5 | 0.23±0.03 |
| Autres alliages modèles |                   | Aucune particule de phase G aux interfaces $\alpha/\alpha'$ |          |         |          |           |           |           |

L'alliage 10NiSiMn présente un retard cinétique de précipitation de la phase G. En effet, à 2 500 h à 350 °C, ni les phases  $\alpha$  et  $\alpha'$ , ni les particules de phase G ne se sont développées. La répartition homogène des éléments G-gènes au sein de la ferrite de l'alliage 10NiSiMn a été confirmée par un test de Thuvander [17] (Figure 85). Ce retard peut avoir différentes origines dont : i) l'absence de Mo : L'absence de Mo pourrait modifier la limite du domaine de précipitation de la phase G, diminuer la force motrice de précipitation et augmenter le temps d'incubation de la précipitation, ii) de l'absence de la décomposition spinodale : Comme proposé par Danoix et al. [18] et Mateo et al. [19], la phase G apparaîtrait à l'interface  $\alpha/\alpha'$  en raison d'un flux croisé des éléments G-gènes aux interfaces  $\alpha$  et  $\alpha'$  favorisant la germination des particules.

Malgré ce retard cinétique et une teneur en éléments G-gènes dans la ferrite inférieure à celle du 10NiSiMnMo, les particules de phase G de l'alliage 10NiSiMn ont quasi les mêmes caractéristiques que les particules de l'alliage 10NiSiMnMo après 10 000 h à 350 °C. Le retard cinétique a donc été rattrapé.

L'alliage 10NiSiMo ne présente pas de retard cinétique pour la décomposition spinodale. Par contre, on observe un retard très conséquent de 30 000 h pour la phase G. Ce retard cinétique pourrait être associé à l'absence de Mn. Cependant, il est à noter que des traces de Mn, environ 0.01 %at. dans la ferrite, ont été mesurées en sonde et que les particules de phase G observées dans l'alliage sont enrichies en Mn à hauteur de 0.1 %at., soit 10 fois la concentration mesurée dans la ferrite. Il n'est donc pas possible de conclure que des particules de phase G précipitent aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  dans l'alliage 10NiSiMo sans Mn. Il faut noter que les particules sont très enrichies en Mo par rapport aux particules de l'alliage 10NiSiMnMo.

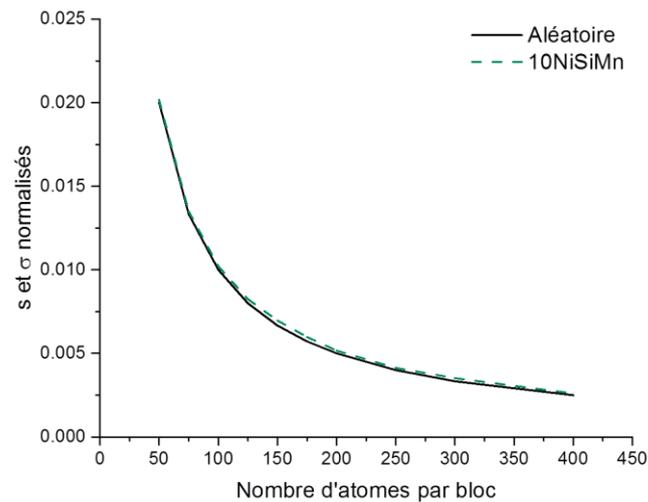


Figure 85 : Mise en évidence de la répartition des éléments G-gènes dans 10NiSiMn vieilli 2 500 h à 350 °C. S (largeur de la distribution expérimentale) et  $\sigma$  (largeur de la distribution binomiale) en fonction du nombre d'atomes par bloc pour le Ni+Si+Mo+Mn dans la ferrite.

Les résultats précédents semblent indiquer que le Mn favorise la précipitation de la phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$ . Il n'est pas possible de conclure sur l'influence du Mo seul. Par contre, la présence à la fois du Mo et du Mn facilite significativement la cinétique de précipitation de la phase G (pas de retard cinétique observé).

Pour les alliages 8NiSiMo et 10NiSi aucune précipitation aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  n'est observée jusqu'à 30 000 h à 350 °C. Nous ne pouvons pas exclure l'existence d'un retard cinétique plus long que 30 000 h comme cela a été observé dans le cas de l'acier inoxydable austéno-ferritique F-350 (chapitre 4). On constate donc que le Ni et le Si ne suffisent pas à la précipitation de la phase G.

#### Vieillissement à 400 °C

Après 500 h à 400 °C, seuls 50 % des volumes analysés ont montré la présence de particules de phase G pour les alliages 10NiSiMo et 10NiSiMnMo. La distribution de ces particules semble être associée à la précipitation hétérogène de phase G sur les dislocations. Dans le cas de l'alliage 10NiSiMn et 10NiSi, aucune particule de phase G est observée. Ce résultat est confirmé par un test de Thuvander [17] réalisé dans tous les volumes ne présentant pas de grosses particules de phase G (Figure 86). Cela ne veut en aucun cas dire qu'il n'y a pas de particules de phase G qui précipitent le long des dislocations dans ces alliages. Cela veut simplement dire que nous n'en avons pas interceptées.

Après 5 000 h de vieillissement à 400 °C, des particules de phase G sont présentes dans les alliages 10NiSiMnMo, 10NiSiMn et 10NiSiMo. Comme discuté précédemment, ces particules ont été associées à la précipitation de phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$ . Cela signifie qu'il y a un temps d'incubation. Ce résultat est en accord avec l'étude de Hamoaka et al. [20] dans laquelle ils ont étudié un acier avec Mo, vieilli à différentes températures dont 400 °C en MET et SAT. Comme c'est le cas ici, aucune précipitation n'est observée avant 1 000 h à 400 °C (temps de vieillissement qui n'a pas été analysé lors de ce travail sur les alliages 10NiSiMn et 10NiSiMnMo). Ils observent donc également un temps d'incubation pour la formation des particules malgré la présence d'une décomposition spinodale très développée.

Ces résultats indiquent donc que la présence de la décomposition spinodale n'est pas une condition suffisante pour l'apparition des particules de phase G même en présence de Mn et de Mo.

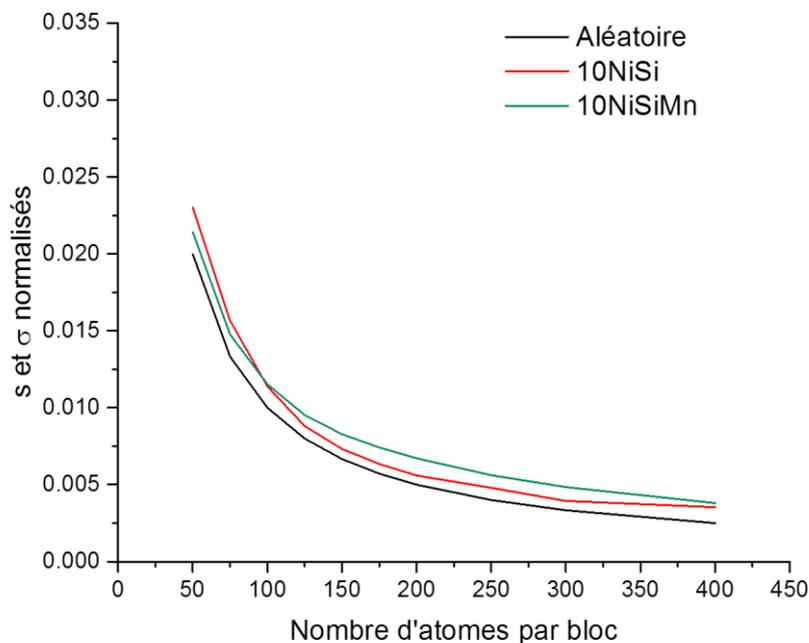


Figure 86 : Mise en évidence de la répartition des éléments G-gènes dans différents alliages modèles vieillis 500 h à 400 °C dans la matrice ferritique. S (largeur de la distribution expérimentale) et  $\sigma$  (largeur de la distribution binomiale) en fonction du nombre d'atomes par bloc pour le Ni+Si+Mo+Mn dans la ferrite.

Le Tableau 43 et le Tableau 44 présentent respectivement le rayon des particules et leur composition. Le nombre de particules interceptées étant faible (Figure 77), l'incertitude sur la densité de particules est donc très grande et difficilement évaluable surtout si la distribution des particules est hétérogène. La densité de particules de phase G dans les trois alliages varie entre  $10^{22}$  et  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

Chapitre 5 : Influence des éléments d'addition sur la cinétique de vieillissement et les transformations de phase

**Tableau 43 : Mesures moyennes des rayons des particules de phase G pour les alliages modèles 10NiSiMnMo, 10NiSiMn et 10NiSiMo vieillis 5 000 h à 400 °C ainsi que pour l'alliage modèle 10NiSiMo vieilli à 10 000 h à 400 °C.**

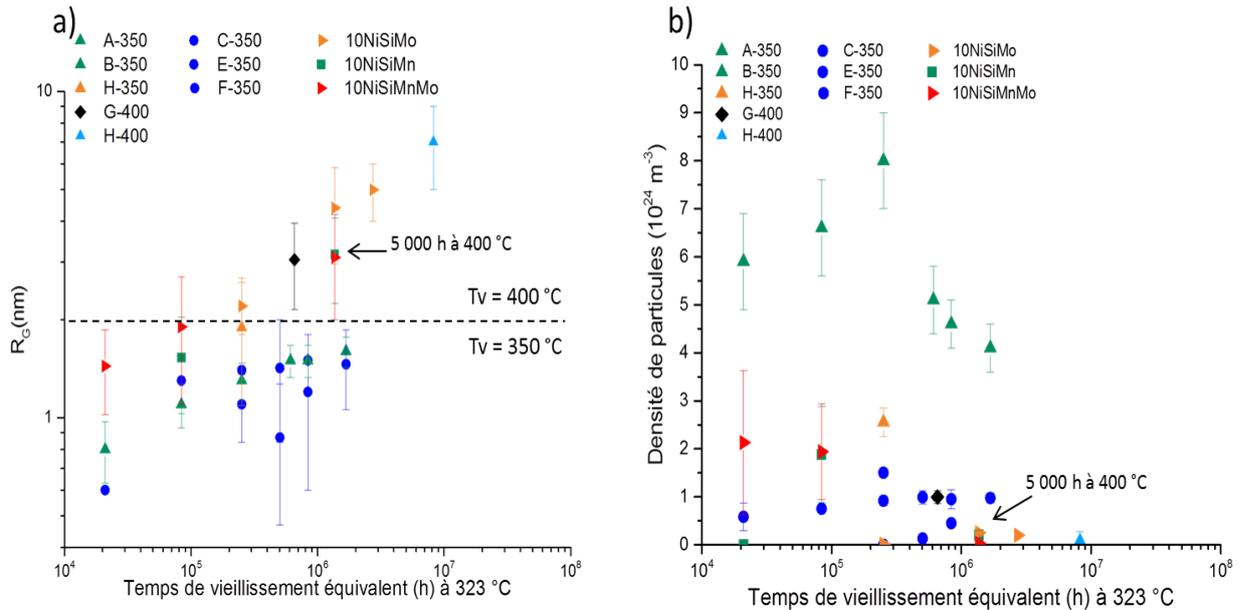
| Alliage    | Famille | Vieillissement    | R <sub>G</sub> (nm) |
|------------|---------|-------------------|---------------------|
| 10NiSiMo   | Avec Mo | 5 000 h à 400 °C  | 4.4±1.4             |
| 10NiSiMo   | Avec Mo | 10 000 h à 400 °C | 5.0±1.0             |
| 10NiSiMn   | Sans Mo | 5 000 h à 400 °C  | 3.2±1.0             |
| 10NiSiMnMo | Avec Mo | 5 000 h à 400 °C  | 3.1±1.1             |

**Tableau 44 : Composition à cœur des particules (%at.) de phase G dans les alliages modèles 10NiSiMnMo, 10NiSiMn et 10NiSiMo vieillis 5 000 h à 400 °C ainsi que pour l'alliage modèle 10NiSiMo vieilli à 10 000 h à 400 °C. La présence d'Al et de V est aussi mesurée à des teneurs inférieures à 0.5%at.**

| Alliage/ durée du maintien à 400 °C | Ni       | Si       | Mn       | Mo       | Cr       | Fe       | P         | C         |
|-------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| 10NiSiMo<br>5 000 h                 | 30.7±0.6 | 16.5±0.5 | 0.3±0.1  | 19.2±0.5 | 16.1±0.5 | 14.9±0.5 | 0.33±0.08 | 1.33±0.16 |
| 10NiSiMo<br>10 000 h                | 29.5±1.1 | 17.0±0.9 | 0.1±0.1  | 21.3±0.9 | 15.7±0.9 | 12.6±0.8 | 0.18±0.10 | 1.63±0.31 |
| 10NiSiMn<br>5 000 h                 | 51.5±0.4 | 22.6±0.4 | 15.3±0.3 | /        | 2.6±0.1  | 7.8±0.2  | 0.13±0.03 | 0.02±0.01 |
| 10NiSiMnMo<br>5 000 h               | 45.0±0.6 | 27.9±0.5 | 10.7±0.4 | 6.2±0.3  | 6.4±0.3  | 9.3±0.3  | 0.23±0.06 | 0.28±0.06 |

Comparaison avec les aciers inoxydables austéno-ferritiques

La Figure 87 montre l'évolution des rayons et densités de particules pour les alliages modèles et les aciers inoxydables austéno-ferritiques étudiés en fonction du temps de vieillissement équivalent.



**Figure 87 : Evolution du (a) rayon et (b) de la densité de particules en fonction du temps de vieillissement équivalent à 323 °C pour les alliages modèles et les aciers inoxydables austéno-ferritiques.**

L'alliage 10NiSiMnMo qui a la même composition de ferrite que celle des aciers A-350 et B-350, présente une densité de particules 3 fois plus faible. Ce résultat n'a pas d'explication pour le moment.

### *b) Particules le long des dislocations*

L'étude des volumes obtenus par sonde atomique a permis d'observer des particules de phase G précipitées le long des dislocations. Ce type de particules a été observé dès 2 500 h à 350 °C dans l'alliage 8NiSiMo et 8NiSi par Emo [13] et dans les autres alliages modèles contenant du Mo (10NiSiMo et 10NiSiMnMo). La composition et le rayon de ces particules sont présentés dans le Tableau 45. Hamaoka et al. [20] observent eux aussi ce type de particules en sonde atomique sur un acier avec Mo.

Contrairement à la précipitation aux interfaces  $\alpha/\alpha'$ , la présence seule de Ni et Si permet la précipitation des particules de phase G le long des dislocations.

**Tableau 45 : Composition (%at) et rayon des particules de phase G le long de dislocations des alliages 10NiSiMo, 10NiSiMnMo et de l'alliage étudié par Hamaoka et al. [20]. Il faut noter que le nombre de particules pour l'analyse de la composition et du rayon est faible.**

| Alliages            | Vieillessement     | Ni       | Si       | Mn       | Mo       | Cr       | Fe       | P         | Rg (nm) |
|---------------------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|---------|
| 8NiSi               | 2 500 à 350 °C     | 39.2±3.2 | 19.1±2.6 | Trace    | Trace    | 15.2±2.4 | 26.5±2.9 | /         | 2.8     |
| 8NiSiMo             | 2 500 à 350 °C     | 25.7±3.2 | 13.1±2.5 | Trace    | 6.8±1.8  | 10.3±2.2 | 44.0±3.6 | 0.3±0.2   | 1.5±0.4 |
| 10NiSiMo            | 10 000 h<br>350 °C | 36.1±2.9 | 18.9±2.4 | 0.2±0.2  | 12.9±2.0 | 15.1±2.2 | 16.6±2.3 | /         | 3.1±0.4 |
| 10NiSiMo            | 500 h 400 °C       | 32.7±2.4 | 12.7±1.7 | 0.1±0.2  | 15.2±1.8 | 16.4±1.9 | 21.5±2.1 | 0.16±0.19 | 4.9±1.8 |
| 10NiSiMnMo          | 500 h 400 °C       | 48.2±2.4 | 19.9±1.9 | 12.2±1.5 | 1.8±0.6  | 5.5±1.1  | 12.2±1.5 | /         | 3.7±1.0 |
| Hamaoka et al. [20] | 3 000 h 400 °C     | 32.8     | 16.8     | 7.8      | 7.2      | 20.5     | 14.3     | 0.13      | /       |

### c) Synthèse

Les résultats obtenus montrent que le Mn favorise la précipitation de la phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$ . Il n'est en revanche pas possible de conclure sur l'influence du Mo seul. En effet, nous ne pouvons exclure que la présence en Mn à l'état de trace n'influence pas la précipitation de la phase G qui a été observée dans l'alliage 10NiSiMo. Par contre, la présence à la fois du Mo et du Mn facilite significativement la cinétique de précipitation de la phase G (pas de retard cinétique observé). On a constaté que l'ajout de seulement 0.4 %pds. de Mn impacte plus la cinétique de précipitation que l'ajout de 2.6%pds. de Mo.

Pour les alliages 8NiSiMo et 10NiSi aucune précipitation aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  n'est observée jusqu'à 30 000 h à 350 °C. Il est nécessaire d'étudier les alliages modèles vieillis jusqu'à 60 000 h à 350 °C. En effet, nous ne pouvons pas exclure l'existence d'un retard cinétique plus long que 30 000 h comme cela a été observé dans le cas de l'acier inoxydable austéno-ferritique F-350 (chapitre 4). On constate donc que le Ni et le Si ne suffisent pas à la précipitation de la phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  jusqu'à 30 000 h de vieillissement à 350 °C.

Nous avons également constaté que la différence d'intensité de précipitation de phase G entre les aciers A-350, H-350, I-400 et les alliages modèles 10NiSiMnMo et 10NiSiMn ne peut être due seulement à la différence de composition de la ferrite. En effet, les ferrites de l'acier A-350, H-350 et de l'alliage 10NiSiMnMo sont quasi identiques en composition, pourtant, la densité de particules et le rayon des particules de phase G sont différents. De même, il n'est pas possible d'expliquer le manque de précipitation de phase G dans l'alliage ferritique (chapitre 4) qui a une teneur en éléments G-gènes comparables à la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques avec Mo. Il n'est pas possible non plus d'expliquer le retard

cinétique de précipitation de l'alliage F-350 vieilli 30 000 h à 400 °C (chapitre 4) avec la composition.

## IV. Application du modèle de durcissement aux alliages modèles

Les alliages modèles présentent des îlots de ferrite plus petits que les aciers inoxydables austéno-ferritiques, ce qui augmente certainement l'influence de l'austénite sous-jacente. On a vu dans le chapitre 4 qu'il est possible d'estimer la microdureté de la ferrite à partir des caractéristiques des transformations de phases. Les modèles permettent ainsi de voir l'influence globale des transformations de phases selon leurs caractéristiques mesurées en sonde atomique tomographique. La Figure 88 et la Figure 89 présentent l'évolution de l'écart de la microdureté expérimentale,  $\Delta HV_{0,05}$  et celle calculée,  $\Delta HV_{calc}$  avec les modèles présentés dans le chapitre 4 dans le cas des alliages modèles pour les vieillissements à 350 °C et à 400 °C.

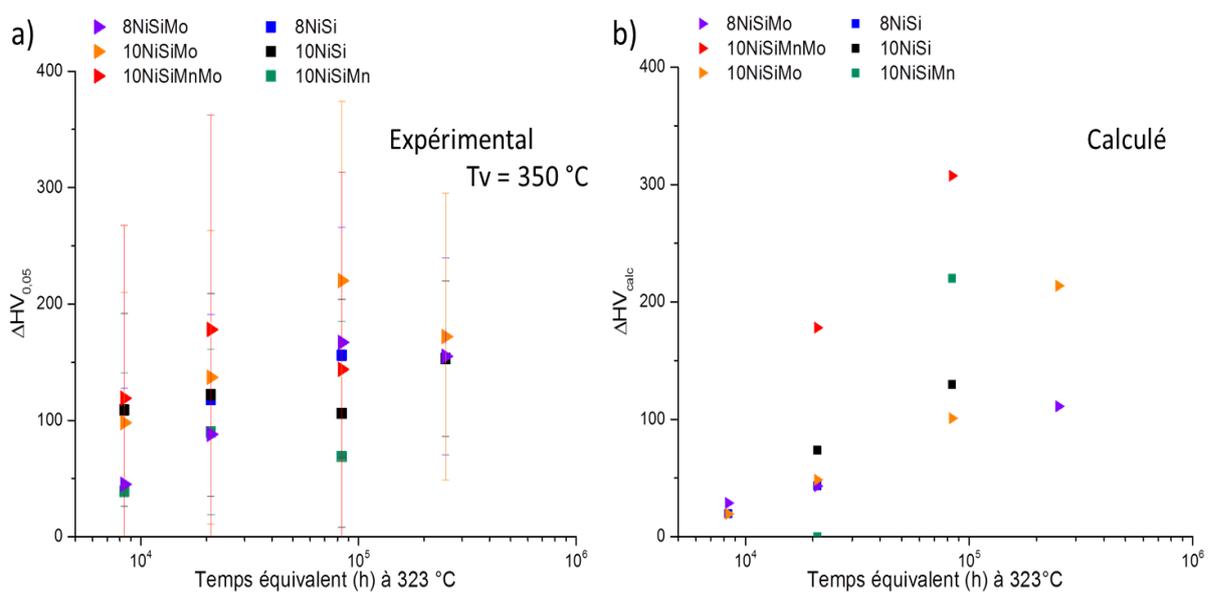
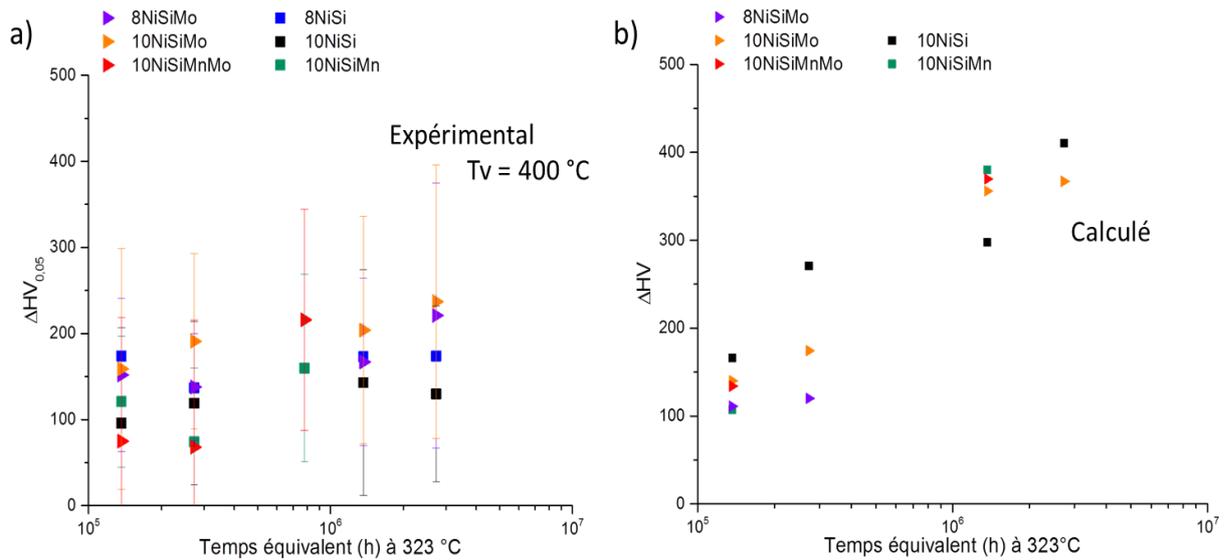


Figure 88 : Evolution (a) de l'écart de dureté expérimentale,  $\Delta HV_{0,05}$  et (b) de l'écart de dureté calculé,  $\Delta HV_{calc}$ , selon le modèle LAB pour la ferrite des alliages modèles en fonction du temps équivalent à 323 °C pour le vieillissement à 350 °C.



**Figure 89 :** Evolution (a) de l'écart de dureté expérimental,  $\Delta HV_{0,05}$  et (b) de l'écart de dureté calculé,  $\Delta HV_{calc}$ , selon les modèles LAB pour la ferrite des alliages modèles en fonction du temps équivalent à 323 °C pour le vieillissement à 400 °C.

La comparaison des valeurs calculées aux valeurs expérimentales montre une compatibilité possible à 350 °C. Cependant, à 400 °C, l'écart aux temps longs apparaît significatif. Les tendances expérimentales et calculées diffèrent. Ceci est peut-être dû à différents facteurs :

- au fait qu'il n'est pas possible d'obtenir une valeur correcte pour la densité de particules de phase G en raison de l'hétérogénéité de la précipitation dans le cas des alliages du groupe *I-SG*. Des mesures plus précises de densité de particules de phase G par MET sont nécessaires pour les vieillissements à 400 °C ;
- au fait qu'aux temps longs à 400 °C (à partir de 5 000 h), les amplitudes de concentration deviennent très importantes. Il est donc possible que le régime de coalescence ait pris place dans les alliages modèles. Dans ce cas, l'utilisation du modèle d'Ardell pour l'estimation de la dureté n'est plus appropriée ;
- Le modèle LAB tel qu'il a été paramétré pour les aciers n'est pas adapté aux alliages modèles.

La validation des calculs effectués à 400 °C nécessite donc des études complémentaires.

La compatibilité des résultats expérimentaux et des valeurs calculées à 350 °C, nous incite à penser que le modèle peut être appliqué à cette température. La discussion ci-dessous ne concerne donc que les résultats obtenus à 350 °C.

Les microduretés expérimentales ( $HV_{0,05}$ ) qui sont assorties d'incertitudes élevées ne permettent pas de statuer sur le rôle des éléments d'addition comme déjà mentionné précédemment. Le calcul des microduretés ( $HV_{calc}$ ) nous permet de mettre en évidence les différences suivantes :

Par exemple, pour les vieillissements à 350 °C, les alliages modèles 10NiSiMn (10 000 h à 350 °C) et 10NiSiMoMn ont les valeurs  $\Delta HV_{\text{calc}}$  les plus élevées par rapport aux autres alliages modèles. Ce comportement est lié à la précipitation de la phase G qui est favorisée par la présence du Mn.

En début de cinétique (jusqu'à 2 500 h à 350 °C), la différence entre les valeurs  $\Delta HV_{\text{calc}}$  des alliages modèles 8NiSiMo et 10NiSiMo n'est pas significative, la concentration de Ni n'a donc pas d'influence aux temps courts. Par contre à 30 000 h, un écart de durcissement de 103 HV<sub>calc</sub> est calculé. Ceci est dû à la différence cinétique de décomposition spinodale due à la différence de concentration en Ni entre ces deux alliages modèles.

La Figure 90 permet la comparaison de l'écart de microdureté expérimentale de la ferrite des aciers ( $\Delta HV_{0,05}$ ) aux valeurs calculées dans le cas des alliages modèles pour le vieillissement à 350 °C.

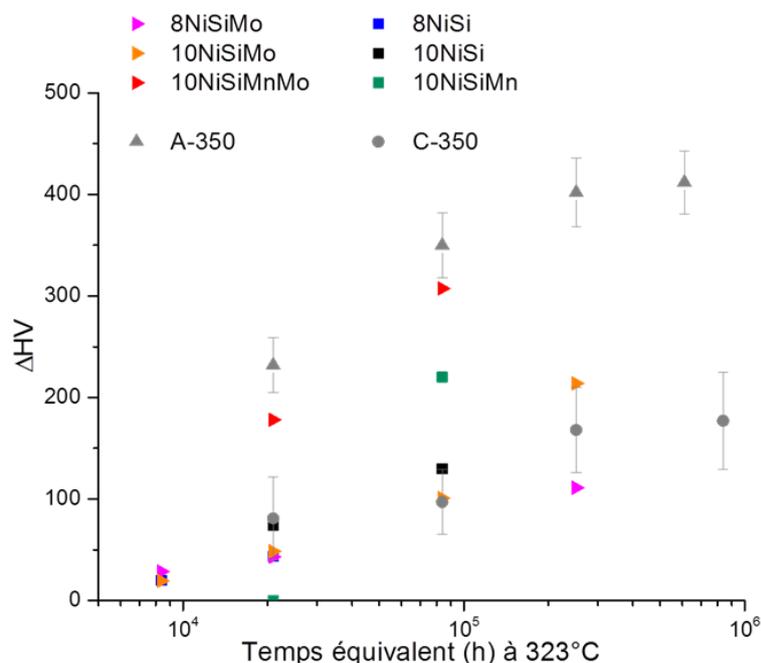


Figure 90 : Evolution de l'écart de dureté calculé,  $\Delta HV_{\text{calc}}$ , selon le modèle LAB pour la ferrite des alliages modèles en fonction du temps équivalent à 323 °C pour le vieillissement à 350 °C. Les écarts de microdureté de la ferrite des aciers A-350, C-350 et H-350 sont des valeurs expérimentales,  $\Delta HV_{0,05}$ .

L'alliage 10NiSiMoMn, qui a la même composition que l'acier A-350, présente des valeurs  $\Delta HV_{\text{calc}}$  quasi identiques aux valeurs  $\Delta HV_{0,05}$  de cet acier. L'alliage modèle présente une densité de particules plus faible mais une taille de particules plus grande.

L'alliage 8NiSiMo qui a une composition proche de celle de l'acier C-350, montre une évolution de microdureté similaire à celle de l'acier mais avec des valeurs plus faibles. Ceci pourrait s'expliquer de la façon suivante. La décomposition spinodale est identique dans les

deux cas. Par contre, la ferrite de l'acier C-350 est le siège d'une précipitation de phase G ce qui n'est pas le cas de la ferrite de l'alliage modèle or il avait été montré que la contribution de la phase G au durcissement était inférieure à 40 % aux temps longs dans le cas de l'acier. Ceci est cohérent avec l'écart entre  $\Delta HV_{0.05}$  pour la ferrite de l'acier et  $\Delta HV_{calc}$  pour la ferrite de l'alliage modèle 8NiSiMo.

L'alliage 10NiSiMn a un écart de microdureté  $\Delta HV_{calc}$  intermédiaire entre les valeurs de  $\Delta HV_{0.05}$  de l'acier A-350 et celles l'acier C-350. Ceci est cohérent d'une part, avec le fait que la décomposition spinodale observée dans la ferrite de l'alliage modèle est équivalente à celle observée dans la ferrite de l'acier riche en Ni mais plus développée que celle de l'acier pauvre en Ni et d'autre part, avec le fait que la précipitation de phase G est moins dense dans la ferrite de l'alliage modèle que dans celle des aciers sans Mo.

## V. Conclusions et perspectives

L'étude des alliages modèles dont les concentrations en Ni, Mo et Mn varient a permis de mettre en évidence l'effet de ces éléments sur la décomposition de la ferrite. La cinétique de la décomposition spinodale semble ne pas être influencée par la concentration de Mn ou de Mo. Les résultats de ce chapitre ont tendance à montrer que seul le Ni a une influence sur la cinétique de décomposition spinodale en l'accélégrant légèrement. Les couplages Mn/Mo et Ni/Mo ne semblent en pas entraîner d'effet supplémentaire sur la cinétique de décomposition spinodale. Aucune synergie n'a donc été mise en évidence.

Pour la cinétique de précipitation de particules de phase G, le Mn est un élément déterminant. La présence à la fois du Mo et du Mn facilite significativement la cinétique de précipitation de la phase G (pas de retard cinétique observé). On a constaté que l'ajout de seulement 0.4 %pds. de Mn impacte plus la cinétique de précipitation que l'ajout de 2.6 %pds. de Mo.

Cette étude révèle également que la composition de la ferrite des aciers n'est pas le seul facteur influençant la précipitation de particules de phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$ . Certains aciers inoxydables austéno-ferritiques ont une composition de ferrite très similaire et pourtant n'ont pas de précipitation de particules aux interfaces ou ont un retard cinétique de précipitation.

Enfin, l'étude des alliages modèles avec les modèles de durcissement semble permettre d'estimer la microdureté des alliages modèles sans être influencé la faible taille des îlots pour les alliages vieillis à 350 °C.

Pour confirmer les tendances observées, il sera nécessaire d'étudier des vieillissements supérieurs à 30 000 h à 350 °C pour permettre de confirmer l'effet du Mo sur la précipitation de phase G et d'estimer l'effet du Ni sur la précipitation de phase G en analysant l'alliage 8NiSiMo.

Pour statuer sur les précipitations à 400 °C, une analyse moins locale comme la microscopie électronique en transmission paraît nécessaire.

## VI. Bibliographie

- [1] C. Pareige, J. Emo, S. SAILLET, C. Domain, P. Pareige, Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 383–389. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.06.017.
- [2] A. Trautwein, Influence of long time aging of CF8 and CF8M cast steel at temperatures between 300 and 500°C on the impact toughness and the structure properties, *AFS Int. Cast Met. J.* (1981).
- [3] S. Bonnet, J. Bourgoïn, J. Champredonde, D. Guttman, M. Guttman, Relationship between evolution of mechanical properties of various cast duplex stainless steels and metallurgical and aging parameters: outline of current EDF programmes, in: *Mater. Sci. Technol.*, 1990: pp. 221–229.
- [4] H. Chung, T. Leax, Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8 and CF8M duplex stainless steels, *Mater Sci Technol.* 6 (1990) 285–292.
- [5] H.D. Solomon, L.M. Levinson, Mössbauer effect study of '475°C embrittlement' of duplex and ferritic stainless steels, *Acta Metall.* 26 (1978) 429–442. doi:10.1016/0001-6160(78)90169-4.
- [6] J.E. Brown, G.D.W. Smith, Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single- and dual-phase Fe-Cr-Ni alloys, *Surf. Sci.* 246 (1991) 285–291. doi:10.1016/0039-6028(91)90428-U.
- [7] P. Hedström, F. Huyan, J. Zhou, S. Wessman, M. Thuvander, J. Odqvist, The 475 °C embrittlement in Fe–20Cr and Fe–20Cr–X (X=Ni, Cu, Mn) alloys studied by mechanical testing and atom probe tomography, *Mater. Sci. Eng. A.* 574 (2013) 123–129. doi:10.1016/j.msea.2013.03.016.
- [8] F.H. Hayes, Hetherington, Thermodynamics of duplex stainless steels, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990), 263-272.
- [9] B. Trindade, R. Vilar, Influence of nickel on 475°C embrittlement of Fe–Cr–Ni alloys: Mössbauer effect study, *Hyperfine Interact.* 66 (1991) 351–358. doi:10.1007/BF02395885.
- [10] S. Novy, Mécanismes de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austénoferritiques, PhD., Rouen, 2009.
- [11] C. Pareige, S. Novy, S. SAILLET, P. Pareige, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years), *J. Nucl. Mater.* 411 (2011) 90–96. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.01.036.
- [12] P. Tournant, Mesure de la dureté de la ferrite des alliages duplex : micro et nanodureté, Rouen, Rapport de stage, 2017.
- [13] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, PhD, Rouen, 2014.
- [14] J.J. Gonzalez, F. Gutierrez-Solana, L. Sanchez, J. Setien, Low-temperature aging kinetics in cast duplex stainless steels : Experimental characterization, in: *J Test Eval*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1997: pp. 154–162.
- [15] A. Houssaye, Etude de la microdureté de la ferrite dans des alliages modèles austéno-ferritiques, Rouen, Rapport de stage, 2014.
- [16] F. Danoix, D. Blavette, P. Auger, An atom-probe investigation of some correlated phase transformation in Cr,Ni,Mo containing supersaturated ferrite, *Surf. Sci.* 266 (1992).
- [17] M. Thuvander, H.-O. Andrén, K. Stiller, Q.-H. Hu, A statistical method to detect ordering and phase separation by APFIM, *Ultramicroscopy.* 73 (1998) 279–285. doi:10.1016/S0304-3991(97)00168-X.

- [18] F. Danoix, P. Auger, S. Chambreland, D. Blavette, A 3D study of G-phase precipitation in spinodally decomposed  $\alpha$ -ferrite by tomographic atom-probe analysis, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 5 (1994) 121–132. doi:10.1051/mmm:0199400502012100.
- [19] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4533–4540. doi:10.1023/A:1018669217124.
- [20] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Effects of aging temperature on G-phase precipitation and ferrite-phase decomposition in duplex stainless steel, *Philos. Mag.* 92 (2012) 4354–4375. doi:10.1080/14786435.2012.707340.



## Conclusions générales et perspectives

Les matériaux étudiés dans cette thèse sont les aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés. Ces aciers sont utilisés pour la fabrication de certains composants du circuit primaire des centrales nucléaires. A la température de service du circuit primaire la ferrite, une des phases de ces matériaux, se décompose entraînant un vieillissement. Cette thèse présente une étude qui couple l'analyse à l'échelle atomique des transformations de phases à l'évolution des propriétés mécaniques de la ferrite. Trois objectifs principaux ont été étudiés pour permettre une meilleure anticipation de l'évolution des propriétés mécaniques et de la microstructure des aciers inoxydables austéno-ferritiques :

- Etudier la restauration des aciers par un recuit haute température ;
- Quantifier les contributions respectives de la décomposition spinodale et de la précipitation de la phase G au durcissement de la ferrite ;
- Caractériser l'influence du Mo, Ni et Mn sur les cinétiques de vieillissement des aciers grâce à l'étude d'alliages modèles.

Premier objectif : Dans la perspective du développement d'une méthode industrielle de restauration, le premier objectif de cette thèse était d'établir le lien entre l'évolution de la microstructure après un maintien à une température au-dessus de la lacune de miscibilité du Fe-Cr et la restauration totale ou partielle des propriétés mécaniques des aciers inoxydables austéno-ferritiques.

Un traitement de recuit de 2 h à 550 °C a été testé (chapitre 3). Suite à ce recuit effectué sur des aciers vieillis à différents temps et températures, deux comportements ont été mis en évidence selon la composition :

- Pour les aciers sans Mo et donc généralement moins riches en Ni, l'intégralité des propriétés mécaniques mesurées a été restaurée après traitement. Cette restauration est liée à la dissolution totale de la décomposition spinodale et des particules de phase G présentes aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  ;
- Pour les aciers avec Mo et plus riches en Ni, la dissolution de la décomposition spinodale est totale, celle des particules de phase G est partielle. Le taux de restauration est donc partiel, il dépend de la densité des particules de phase G restant après recuit.

Un traitement de restauration plus long (8 h supplémentaires) réalisé sur un acier vieilli à 400 °C, n'a pas permis de dissolution supplémentaire des particules. Certaines particules de phase G sont donc stables à 550 °C.

Une fois ces aciers restaurés, une étude de revieillisement avec la présence de particules de phase G préexistantes a été engagée. Les premiers résultats obtenus indiquent que les particules de phase G n'influencent pas ou peu la cinétique de décomposition spinodale. Ce faible effet de la phase G sur la cinétique de décomposition a également été confirmé dans le chapitre 5 pour des vieillissements jusqu'à 5 000 h à 400 °C. Le recuit est donc un excellent moyen de régénérer les matériaux vieillis.

Deuxième objectif : Les contributions respectives de la décomposition spinodale et de la précipitation de phase G sur le durcissement ont été quantifiées. Tout comme les études de la littérature [1–4], ce travail met en évidence que les aciers sans Mo suivent la même cinétique et durcissent moins que leurs homologues avec Mo. Ce comportement est dû à une précipitation de phase G moins intense et à une décomposition spinodale légèrement moins développée que celle opérant dans la ferrite des aciers avec Mo pour un même vieillissement thermique. Grâce à un paramétrage des modèles de durcissement, le rôle de la décomposition spinodale et de la précipitation de la phase G a été déterminé. Il a ainsi été montré que la précipitation de phase G, en plus d'avoir un rôle sur le durcissement de la ferrite non négligeable, est également le contributeur majoritaire au durcissement en début de cinétique dans les aciers avec Mo. Pour les aciers sans Mo, les contributions des particules de phase G et de la décomposition spinodale sur le durcissement de la ferrite sont équivalentes. La différence de densité de particules de phase G entre les deux familles explique l'écart d'évolution de la microdureté entre les aciers avec Mo et sans Mo. La densité de particules de phase G apparaît donc comme un paramètre important dans l'évolution de la dureté de la ferrite.

Troisième objectif : La différence de cinétique de vieillissement est due à la différence de composition entre les aciers sans Mo et avec Mo. Ainsi, il apparaissait nécessaire d'étudier les effets des éléments d'addition sur les transformations de phases. Pour cela, des alliages modèles dont les concentrations en Ni, Mo et Mn varient indépendamment ont été analysés en sonde atomique. Les cinétiques de vieillissement ont ensuite été comparées entre elles ainsi qu'à celles des aciers inoxydables austéno-ferritiques. De plus, l'évolution des propriétés mécaniques de la ferrite de ces alliages modèles a également été étudiée grâce à des mesures de microdureté.

L'étude des alliages modèles a permis de mettre en évidence que la composition chimique des alliages impacte plus la cinétique de précipitation de la phase G que celle de la décomposition spinodale. La cinétique de décomposition spinodale n'est pas ou peu influencée par le Mo et le Mn. Seul le Ni apparaît comme un élément accélérateur en accord avec la littérature [5,6]. L'effet accélérateur demeure cependant modeste. L'écart cinétique de décomposition spinodale observé entre les aciers sans Mo et avec Mo est principalement dû à la différence de

concentration en Ni et non à la différence en Mo ou à une synergie Mo/Ni. L'étude des alliages modèles a également mis en évidence que la précipitation de particules de phase G est favorisée par le Mn. La présence à la fois du Mo et du Mn facilite significativement la cinétique de précipitation de la phase G (pas de retard cinétique observé). On a constaté que l'ajout de seulement 0.4 %pds. de Mn impacte plus la cinétique de précipitation que l'ajout de 2.6 %pds. de Mo. Expérimentalement, la mesure de la microdureté est difficile à cause des flots de ferrite très petits des alliages. La quantification de l'augmentation de dureté avec les modèles de durcissement semble permettre d'estimer la microdureté des alliages modèles à 350 °C.

Enfin, la comparaison des résultats obtenus pour les aciers et les alliages modèles permet de mettre en évidence que la précipitation de phase G n'est pas seulement impactée par la composition de la ferrite. Certains aciers inoxydables austéno-ferritiques ont une composition de ferrite très similaire et pourtant n'ont pas de précipitation de particules aux interfaces ou ont un retard cinétique de précipitation. D'autres paramètres qui restent à déterminer (l'influence de l'austénite, les conditions de fabrication ou le traitement d'hypertrempe sont des paramètres possibles) ont donc très certainement un rôle important dans les cinétiques de vieillissement.

Les principales perspectives de ce travail sont les suivantes :

- Analyser l'évolution de la microstructure des alliages modèles pour des vieillissements supérieurs à 30 000 h à 350 °C, pour confirmer les tendances observées et notamment nous assurer que l'absence de précipitation de la phase G dans les alliages 8NiSiMo ou 10NiSi vieillis jusqu'à 30 000 h à 350 °C n'est pas due à un retard cinétique ;
- Procéder à des analyses MET des alliages vieillis à 400 °C afin d'estimer la densité de particules de phase G de façon plus fiable;
- Effectuer des mesures de nano-dureté dans les grains de ferrite afin de s'affranchir de l'austénite sous-jacente ;
- Déterminer les paramètres (hormis la composition de la ferrite) influençant la précipitation de la phase G ;
- Comprendre l'origine de la stabilité à 550 °C de certaines particules de phase G. La transformation cristallographique de cubique centré à cubique à faces centrées des particules de phase G durant le vieillissement, mis en avant dans la littérature [7–9] apparaît comme une explication probable. Des analyses MET sur les particules de phase G restantes après recuit permettrait de statuer ce point.

## Bibliographie

- [1] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, PhD, Rouen, 2014.
- [2] C. Pareige, J. Emo, S. SAILLET, C. Domain, P. Pareige, Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 383–389. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.06.017.
- [3] F. Danoix, P. Auger, Atom Probe Studies of the Fe–Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review, *Mater. Charact.* 44 (2000) 177–201. doi:10.1016/S1044-5803(99)00048-0.
- [4] H.M. Chung, T.R. Leax, Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3,CF8, and CF8M duplex stainless steels, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 249–262. doi:10.1179/mst.1990.6.3.249.
- [5] J.E. Brown, G.D.W. Smith, Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single- and dual-phase Fe-Cr-Ni alloys, *Surf. Sci.* 246 (1991) 285–291. doi:10.1016/0039-6028(91)90428-U.
- [6] H.D. Solomon, L.M. Levinson, Mössbauer effect study of ‘475°C embrittlement’ of duplex and ferritic stainless steels, *Acta Metall.* 26 (1978) 429–442. doi:10.1016/0001-6160(78)90169-4.
- [7] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Effects of aging temperature on G-phase precipitation and ferrite-phase decomposition in duplex stainless steel, *Philos. Mag.* 92 (2012) 4354–4375. doi:10.1080/14786435.2012.707340.
- [8] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Accurate determination of the number density of G-phase precipitates in thermally aged duplex stainless steel, *Philos. Mag.* 92 (2012) 2716–2732. doi:10.1080/14786435.2012.674222.
- [9] Y. Matsukawa, T. Takeuchi, Y. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama, Y. Nagai, The two-step nucleation of G-phase in ferrite, *Acta Mater.* 116 (2016) 104–113. doi:10.1016/j.actamat.2016.06.0





## **Annexe 1 : Préparation des échantillons et des pointes**

### **I. Préparation pour la mesure de microdureté et pour la microscopie électronique à balayage.**

Les échantillons ont été tout d'abord découpés à partir d'éprouvettes de résilience sous forme de carrés de  $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$  ou de plaquette de  $10 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ . Puis les échantillons ont été enrobés à chaud ( $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dans une résine conductrice. Ils ont été ensuite polis jusqu'à obtenir un poli miroir. La séquence de polissage utilisée est la suivante :

- Papier SiC 500 300 tr/min
- Papier SiC 1000 300 tr/min
- Papier SiC 2400 300 tr/min
- Papier SiC 4000 300 tr/min
- Diamant  $3\mu\text{m}$  sur disque MD-DUR 150 tr/min
- Diamant  $1\mu\text{m}$  sur disque MD-DUR 150 tr/min

Pour finir, les échantillons ont été attaqués dans un bain de NaOH 40% sous une différence de potentiel de 30 V pendant 15 secondes. Ce traitement a pour conséquence de révéler la ferrite par attaque préférentielle. L'efficacité de l'attaque est ensuite vérifiée avec un microscope optique. Une fois attaqué, les mesures de la microdureté sous une charge de 50 g de chaque échantillon sont effectuées.

### **II. Préparation pour la microscopie électronique à transmission.**

Les échantillons ont été tout d'abord découpés sous forme de plaquette carrée de  $10 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ . Les plaquettes ont ensuite été polies à l'aide de papier SiC 1000 sur les deux faces pour atteindre une épaisseur de  $150 \mu\text{m}$ . Par la suite, elles ont été polies avec un papier SiC 4000 jusqu'à l'obtention d'une épaisseur de  $100 \mu\text{m}$ . Les échantillons sont ensuite nettoyés à l'acétone pour retirer toute trace de colle du ruban adhésif permettant le polissage. A l'aide d'une poinçonneuse, des disques de 3 mm de diamètre sont réalisés. Pour chaque plaquette, il est possible d'obtenir 4 disques. Un polissage électrolytique est ensuite réalisé à l'aide d'un Tenupol dans les conditions suivantes : l'électrolyte est une solution composée de 90% d'acide acétique et 10 % d'acide perchlorique (90/10), la température du bain est de  $14 \text{ }^\circ\text{C}$  et une tension de 20 V est appliquée sur le disque.

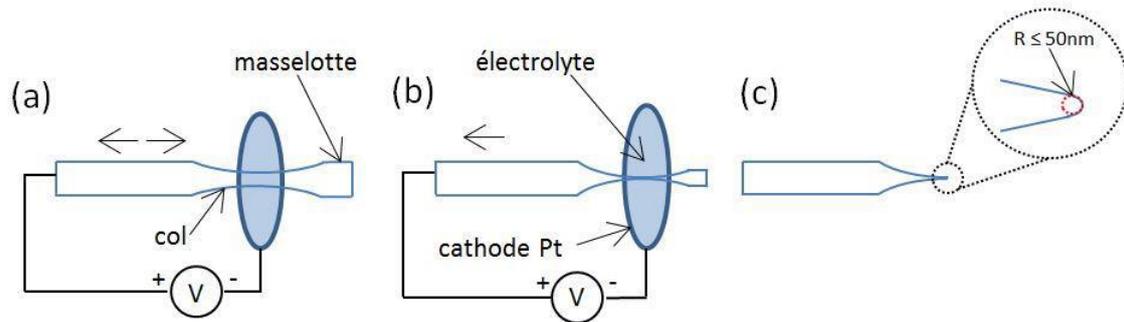
Le polissage est arrêté quand l'appareil détecte le passage de la lumière à travers l'échantillon, c'est-à-dire lorsqu'un trou est formé dans le disque. Le disque est ensuite nettoyé à l'éthanol pur puis est mis dans le plasma cleaner avant insertion dans le microscope.

### **III. Préparation des pointes pour analyse en SAT par électro-polissage.**

Le polissage électrolytique est une des techniques utilisées dans la préparation de pointes pour l'analyse en sonde atomique. Pour cela, des bâtonnets de section carrée ( $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$ ) et de longueur variant de 1 à 2 cm sont découpés. Puis, la fabrication d'une pointe se fait en deux étapes par la méthode de l'anode soluble :

- La première étape consiste à former un col (figure 91 (a)) sur le bâtonnet. Pour cela, on dispose une goutte d'électrolyte 75/25 (75 % acide acétique et 25 % acide perchlorique) dans un anneau en platine (Pt) servant de cathode. Le col est formé grâce à un mouvement de va-et-vient du bâtonnet dans la goutte et à l'application d'un potentiel électrique d'environ 25 V pour 80 mA.
- La deuxième étape a pour but d'affiner le col jusqu'à la rupture. Lors de cette étape, l'électrolyte est constitué d'un mélange de 98 % d'éther mono butylique éthylène glycol et de 2 % d'acide perchlorique (98/2). Le col est tout d'abord affiné avec un potentiel proche de 15 V et un courant de 50 mA, en réalisant des va-et-vient dans la goutte. Puis, lorsque le col est suffisamment fin (proche de la rupture), le potentiel est diminué à 7 V et le courant à 30 mA et on balaye le col dans un seul sens (épais vers fin) jusqu'à la rupture, comme l'illustre la figure 1 (b). Notons que la masselotte (extrémité du bâtonnet qui va tomber) doit être relativement petite pour ne pas risquer un affaissement du col sous son poids. Pour l'éviter, une réduction de celle-ci peut être opérée par polissage électrolytique

Durant ces deux étapes, la pointe est observée grâce à une loupe binoculaire et l'électrolyte présent sur la boucle de platine est renouvelé à chaque fois que celle-ci présente un changement de couleur.



**Figure 91 : Etapes de formation d'une pointe par électro polissage (a) formation du col (va et vient), (b) finition du col (un seul sens) et (c) pointe en fin de polissage. [1]**

Une pointe est réussie lorsque le rayon de courbure de l'apex,  $R$ , mesure moins de 50 nm (figure 91 (c)). Ce rayon peut être vérifié à l'aide d'un microscope électronique à transmission. Si la pointe possède un rayon de courbure trop important, elle peut être retaillée en recommençant les deux étapes.

Dans le cadre de cette thèse, il est nécessaire de faire plusieurs pointes par échantillon pour augmenter la probabilité que l'apex de la pointe soit un îlot de ferrite car la microstructure des échantillons est biphasée. Cette probabilité est d'autant plus grande que le pourcentage de ferrite est grand.

#### **IV. Préparation des pointes par faisceau d'ions focalisés**

Pour les alliages modèles et aciers inoxydables austéno-ferritiques à faible teneur de ferrite (typiquement inférieur à 20 %) il a été utilisé une méthode de préparation permettant de sélectionner précisément la ferrite. La technique de « lift out » combinée à l'usinage annulaire permet de tailler une pointe dans une zone donnée avec une très grande précision. La Figure 92 montre la surface d'un acier duplex après attaque à la soude, les plages de ferrite correspondent aux zones plus sombres.



Figure 92 : Microstructure d'un acier duplex après polissage et attaque chimique, en sombre la ferrite.

L'échantillon ainsi préparé est introduit dans un MEB équipé d'un faisceau d'ions focalisés (FIB). Ce faisceau est constitué d'ions de gallium. La première étape, celle de « lift out », consiste à tailler un mur (Figure 93) dans la zone d'intérêt, et à venir le prélever à l'aide d'un micromanipulateur (Figure 94a).

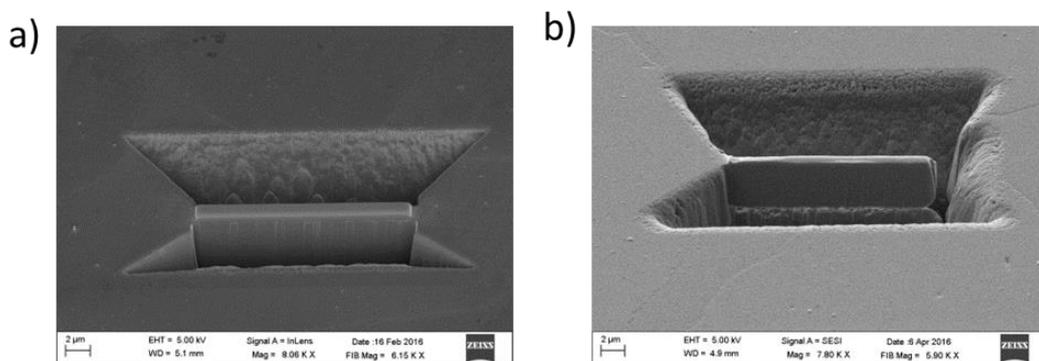


Figure 93 : (a) et (b) Images obtenues en MEB présentant un mur taillé dans la ferrite.

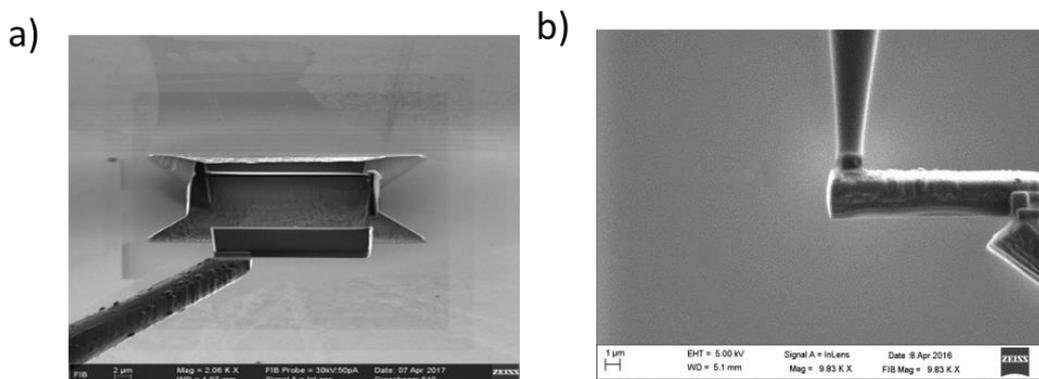
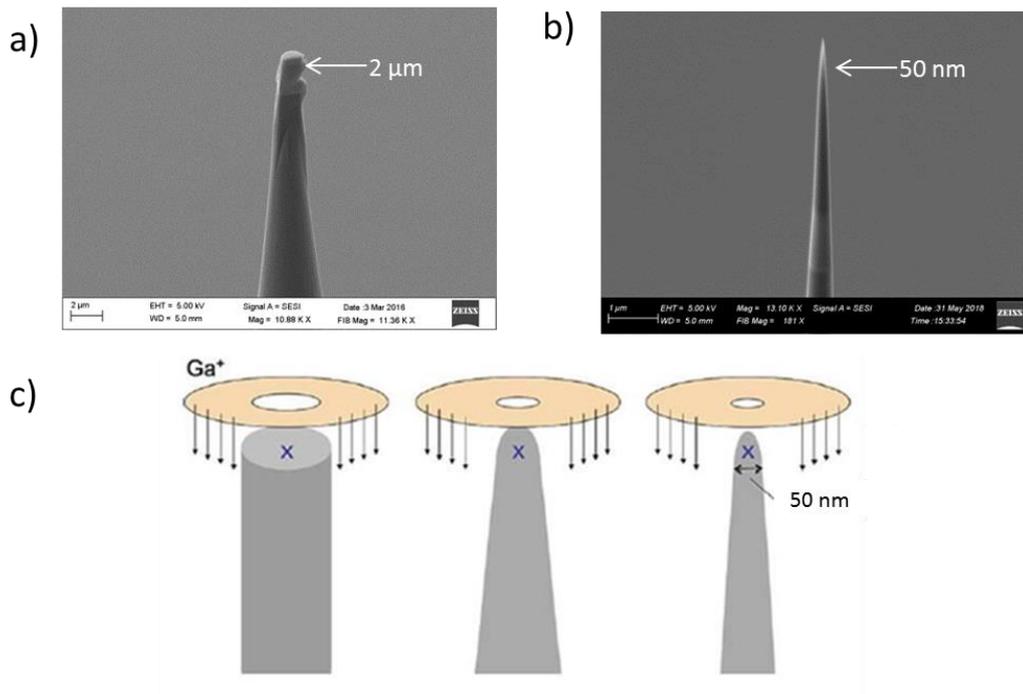


Figure 94 : (a) Extraction du mur à l'aide du micromanipulateur et (b) soudage du mur de ferrite à l'aide de Pt sur une prépointe d'un coupon.

Ce mur est ensuite découpé en morceaux qui sont soudés sur des pré-pointes supports (Figure 94b). La dernière étape consiste à tailler sous forme de pointe les morceaux de mur par usinage annulaire (Figure 95).



**Figure 95 :** (a) Pointe avant usinage annulaire, le rayon de courbure est d'environ 2 μm. (b) Pointe obtenue après usinage annulaire par faisceau d'ions Ga. Le rayon de courbure est d'environ 50 nm. (c) Principe de l'usinage annulaire.

[1] O. Tissot, Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr, PhD, Rouen, 2016.

## Annexe 2 : Compositions nominales des différents aciers inoxydables austéno-ferritiques

La composition nominale de chaque acier inoxydable austéno-ferritique étudié est donnée  
Tableau 46.

**Tableau 46 : Compositions nominales (%pds.) des aciers duplex, de leur teneur en ferrite calculée ainsi que leurs  
temps et température de vieillissement.**

| Noms<br>(%pds.)  | Famille           | Ni   | Si  | Mo  | Mn  | C    | Cr   | Fe   |
|------------------|-------------------|------|-----|-----|-----|------|------|------|
| A-350            | <i>Avec Mo</i>    | 9.8  | 1.1 | 2.7 | 0.7 | 0.03 | 21.0 | Bal. |
| A-325            |                   |      |     |     |     |      |      |      |
| B-350            | <i>Avec Mo</i>    | 10.4 | 1.2 | 2.5 | 0.8 | 0.03 | 20.2 | Bal. |
| B régénéré       |                   |      |     |     |     |      |      |      |
| C-350            | <i>Sans Mo</i>    | 8.4  | 1.0 | 0.1 | 0.8 | 0.03 | 20.3 | Bal. |
| D-300            | <i>Avec Mo</i>    | 10.6 | 1.0 | 2.6 | 0.6 | 0.03 | 20.9 | Bal. |
| E-350            | <i>Sans Mo</i>    | 8.5  | 0.8 | 0.2 | 0.4 | 0.03 | 19.9 | Bal. |
| F-350            | <i>Sans Mo</i>    | 8.2  | 0.8 | 0.2 | 0.4 | 0.03 | 19.9 | Bal. |
| G-400            | <i>Avec Mo</i>    | 9.6  | 0.9 | 2.6 | 0.8 | 0.03 | 21.7 | Bal. |
| G régénérés      |                   |      |     |     |     |      |      |      |
| G revieillis-400 |                   |      |     |     |     |      |      |      |
| H-350            | <i>Avec Mo</i>    | 9.6  | 1.1 | 2.6 | 0.6 | 0.04 | 20.0 | Bal. |
| H-400            |                   |      |     |     |     |      |      |      |
| I-350            | <i>Ferritique</i> | 6.2  | 1.4 | 3.7 | 0.5 | /    | 23.5 | Bal. |
| I-400            |                   |      |     |     |     |      |      |      |

### Annexe 3 : Caractérisation de la ferrite des aciers austéno-ferritiques A-350, B-350 et C-350

L'ensemble des caractéristiques obtenues pour les aciers A-350, B-350 [1,2] et C-350 [3,4] est détaillé dans le Tableau 47. Les écarts de duretés,  $\Delta HV_{0.05} = HV_{0.05}(t) - HV_{0.05}(t=0)$ , sont également indiqués.

**Tableau 47 : Caractéristiques des transformations de phase au sein de la ferrite des différents aciers austéno-ferritiques obtenues par sonde atomique. La longueur d'onde et l'amplitude pour la décomposition spinodale et le rayon et la densité pour la précipitation de la phase G sont donnés pour les différents aciers aux différentes températures de vieillissement. La variation de microdureté de la ferrite est également donnée.**

| Alliage | Famille | Vieillissement<br>(h et en °C) | Décomposition spinodale |                | Phase G                                |            | $\Delta HV_{0.05}$ |
|---------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------|--|------------|--------------------|
|         |         |                                | $\Delta Cr$ (% at)      | $\lambda$ (nm) | Densité<br>( $\times 10^{23} m^{-3}$ ) | $R_G$ (nm) |                    |
| A-350   | Avec Mo | 2 500 h à 350 °C               | 29.0±0.5                | 3.2±0.5        | 59±10                                  | 0.8±0.2    | 232±27             |
| A-350   | Avec Mo | 10 000 h à 350 °C              | 35.5±0.3                | 4.2±0.6        | 66±10                                  | 1.1±0.2    | 350±32             |
| A-350   | Avec Mo | 30 000 h à 350 °C              | 42.6±0.5                | 4.8±0.7        | 80±10                                  | 1.3±0.2    | 402±34             |
| A-350   | Sans Mo | 70 000 h à 350 °C              | 51.0±0.5                | 5.8±0.6        | 51±7                                   | 1.5±0.2    | 412±31             |
| B-350   | Sans Mo | 100 000 h à<br>350 °C          | 52.1±0.7                | 6.1±0.7        | 46±5                                   | 1.5±0.2    | 457±47             |
| B-350   | Sans Mo | 200 000 h à<br>350 °C          | 58.4±1.1                | 6.5±0.6        | 41±2                                   | 1.6±0.2    | 481±66             |
| C-350   | Sans Mo | 2 500 h à 350 °C               | 19.9±0.4                | 3.2±0.5        | 6±3                                    | 0.6±0.2    | 81±41              |
| C-350   | Sans Mo | 10 000 h à 350 °C              | 31.0±0.4                | 3.7±0.3        | 7±1                                    | 1.3±0.2    | 97±32              |
| C-350   | Avec Mo | 30 000 h à 350 °C              | 36.0±0.3                | 4.0±0.5        | 15±1                                   | 1.4±0.2    | 168±42             |
| C-350   | Avec Mo | 100 000 h à<br>350 °C          | 44.0±0.5                | 4.3±0.5        | 9±2                                    | 1.5±0.2    | 177±48             |

- [1] S. Novy, Mécanismes de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austéno-ferritiques, PhD, Rouen, 2009.
- [2] C. Pareige, S. Novy, S. Sallet, P. Pareige, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years), J. Nucl. Mater. 411 (2011) 90–96. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.01.036.
- [3] J. Emo, Etude expérimentale et par simulation Monte Carlo des transformations de phase dans la ferrite des aciers austéno-ferritiques et de leurs alliages modèles, PhD, Rouen, 2014.
- [4] C. Pareige, J. Emo, S. Sallet, C. Domain, P. Pareige, Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, J. Nucl. Mater. 465 (2015) 383–389. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.06.017.

## Annexe 4 : Corrélation MET/sonde pour les aciers inoxydables austéno-ferritiques

### 4. Introduction

La microscopie électronique à transmission (MET) peut apporter des informations supplémentaires tomographiques sur la structure cristallographique des particules observées ainsi que leurs répartitions dans un volume plus important que ceux obtenus en sonde atomique. Une étude préliminaire a été effectuée sur certains des échantillons. Le premier objectif était d'essayer d'observer les particules de phase G détectées en sonde atomique tomographique.

### 5. Analyses en sonde atomique

Quatre aciers ont ainsi été analysés les aciers A-350, H-350 et H-400, aciers avec Mo, et l'acier E-350, un acier sans Mo. L'ensemble de ces alliages permet d'étudier des particules dont les compositions, tailles et densités de particules ainsi que la température de vieillissement sont différentes.

Les temps de vieillissement étudiés pour chaque acier sont donnés le Tableau 48.

Tableau 48: Conditions de vieillissements des aciers inoxydables austéno-ferritiques analysés en MET.

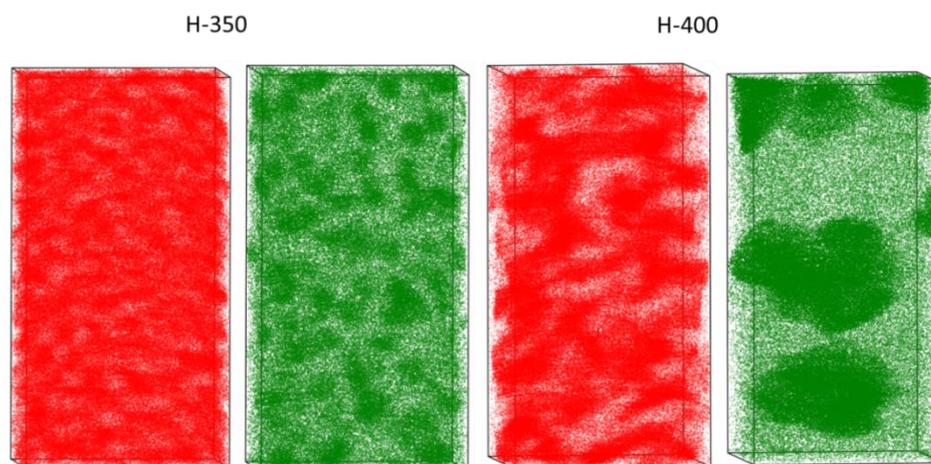
| Acier | Vieillissement (°C et h) |
|-------|--------------------------|
| A-350 | 30 000 h à 350 °C        |
| E-350 | 60 000 h à 350 °C        |
| H-350 | 30 000 h à 350 °C        |
| H-400 | 30 000 h à 400 °C        |

Les caractéristiques des transformations de phases obtenues en sonde atomique sont rappelées le Tableau 49.

**Tableau 49** : Caractéristiques des transformations de phase au sein de la ferrite des différents aciers austéno-ferritiques obtenues par sonde atomique dans le cadre de cette thèse. La longueur d'onde et l'amplitude pour la décomposition spinodale et le rayon et la densité pour la précipitation de la phase G sont donnés pour les différents alliages aux différentes températures de vieillissement. La variation de microdureté de la ferrite est également donnée.

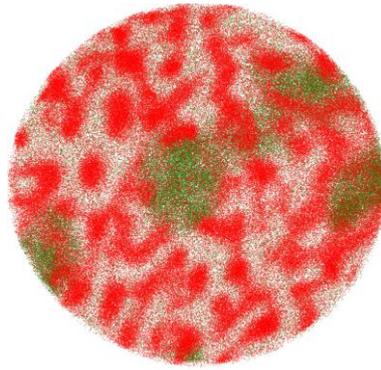
| Alliage | Famille | Vieillissement<br>(h et en °C) | Décomposition spinodale |                | Phase G  |            | $\Delta HV_{\alpha_{0.05}}$ |
|---------|---------|--------------------------------|-------------------------|----------------|--|------------|-----------------------------|
|         |         |                                | $\Delta Cr$ (%at)       | $\lambda$ (nm) | Densité<br>( $\times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) | $R_G$ (nm) |                             |
| A-350   | Avec Mo | 30 000 h à 350 °C              | 42.6±0.5                | 4.8±0.7        | 80±10  | 1.3±0.2    | 402±34                      |
| E-350   | Sans Mo | 60 000 h à 350 °C              | 45.2 ± 0.2              | 4.0 ± 0.9      | 9.9 ± 0.6                                      | 1.4 ± 0.6  | 217 ± 58                    |
| H-350   | Avec Mo | 30 000 h à 350 °C              | 47.5±0.3                | 5.2±1.2        | 25.5±4.0                                       | 1.9±0.4    | 327±85                      |
| H-400   | Avec Mo | 30 000 h à 400 °C              | 62.4±0.1                | 7.6±2.0        | 1.0±0.02                                       | 7.0±2.0    | 384±90                      |

La Figure 96 montre les différents volumes 3D, issus de la ferrite, obtenus par sonde atomique pour les aciers H-350 et H-400 après les vieillissements thermiques de 30 000 h à 350 °C et 30 000 h 400 °C, respectivement.



**Figure 96** : Distribution des atomes de Cr (en rouge) et des atomes de Ni+Si+Mo+Mn (en vert) après des vieillissements de 30 000 h à 350 °C et de 30 000 h à 400 °C pour les aciers H-300 et H-400. Volume = 40×40×60 nm<sup>3</sup>

Les analyses en sonde du vieillissement de 30 000 h à 400 °C permettent de visualiser des particules de phase G très développées ( $R_G > 7$  nm) et dont la densité est de l'ordre de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ . La caractérisation de ces particules est plus représentative en MET qu'en sonde atomique ( $\approx 20$  particules pour un volume de  $44 \times 45 \times 76 \text{ nm}^3$ ). Il apparaît donc nécessaire pour cette condition de vieillissement d'étudier les particules de phase G en MET. Il faut noter que, malgré leur taille imposante, les particules de phase G sont aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  (Figure 97).



**Figure 97: Distribution des atomes de Cr (rouge), Ni+Si+Mn+Mo (vert) obtenue par analyse en sonde atomique sur l'acier H-400 d'une tranche de volume :  $73 \times 73 \times 10 \text{ nm}^3$ . La phase G et la décomposition spinodale sont visibles.**

## **6. Analyse en microscopie électronique à transmission**

Après une préparation des échantillons décrit dans l'annexe 1, les échantillons ont été analysés par Auriane Etienne du laboratoire Groupe de physiques des matériaux. Le microscope utilisé est un ARM 200R double corrigé CS sonde et image. Sur chaque échantillon, la ferrite a été analysée.

L'échantillon E-350 ne présente aucune tache de surstructure. Seules les taches associées à la matrice ferritique cubique centrée sont observées. A l'inverse, les échantillons A-350, H-350 et H-400 présentent des taches supplémentaires. A cause de l'intensité des tâches de la ferrite, il a été impossible de capturer les clichés de diffraction sur la caméra CCD, les taches sont seulement visibles sur l'écran de phosphore du microscope. La Figure 98 présente le cliché de diffraction obtenu pour l'acier H-400. Un tilt est visible sur le cliché (a). Il est dû à l'angle entre le focus screen et l'écran de phosphore.

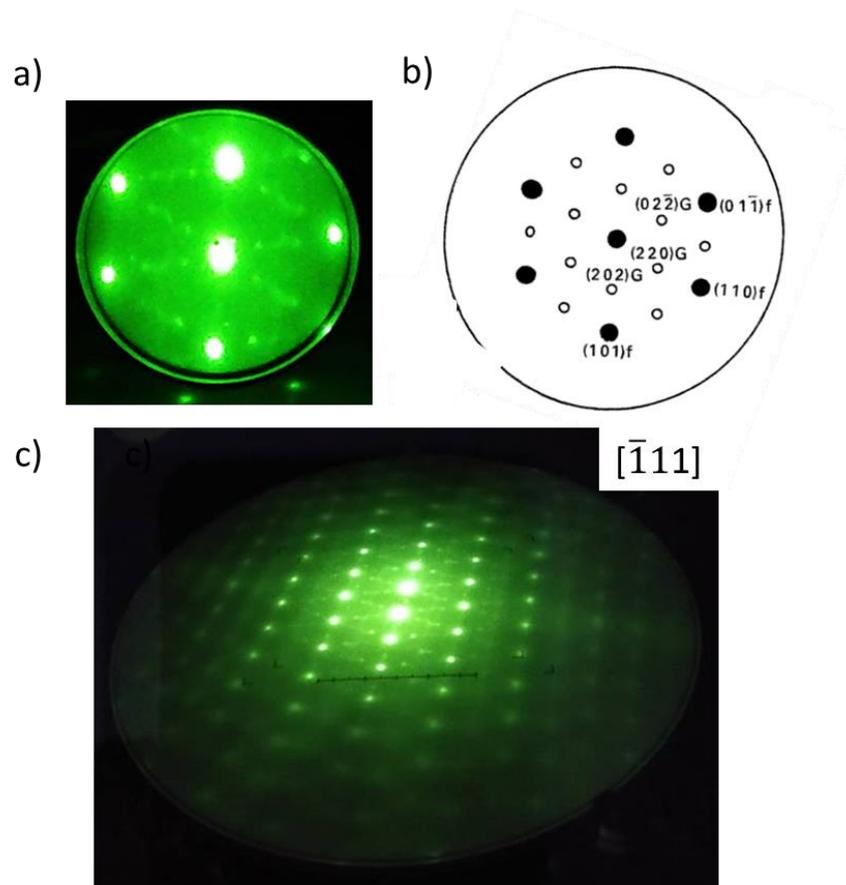


Figure 98: (a) Cliché de diffraction obtenu pour la ferrite de l'acier H-400 selon l'axe de zone  $[\bar{1}11]$  sur le focus screen, (b) indexation théorique de  $[001]_G/[001]_f$  et (c) cliché de diffraction sur l'ensemble de l'écran de phosphore selon l'axe  $[\bar{1}11]$ .

Contrairement à la littérature [1], les taches supplémentaires ne sont pas parfaitement visibles et ne peuvent être indexées comme particules de phase G, CFC (Figure 98b). Pourtant, seules des particules assimilées à la phase G sont observées en plus des zones  $\alpha$  et  $\alpha'$  dans la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques en sonde atomique. Il apparaît donc que les particules observées en sonde n'ont ni la structure de la ferrite ni celle de la phase G. Ces particules ont probablement une structure cristallographique intermédiaire, preuve de l'existence d'une séquence de précipitation complexe.

La Figure 99 présente les micrographies obtenues en STEM sur les aciers A-350, E-350 et H-400.

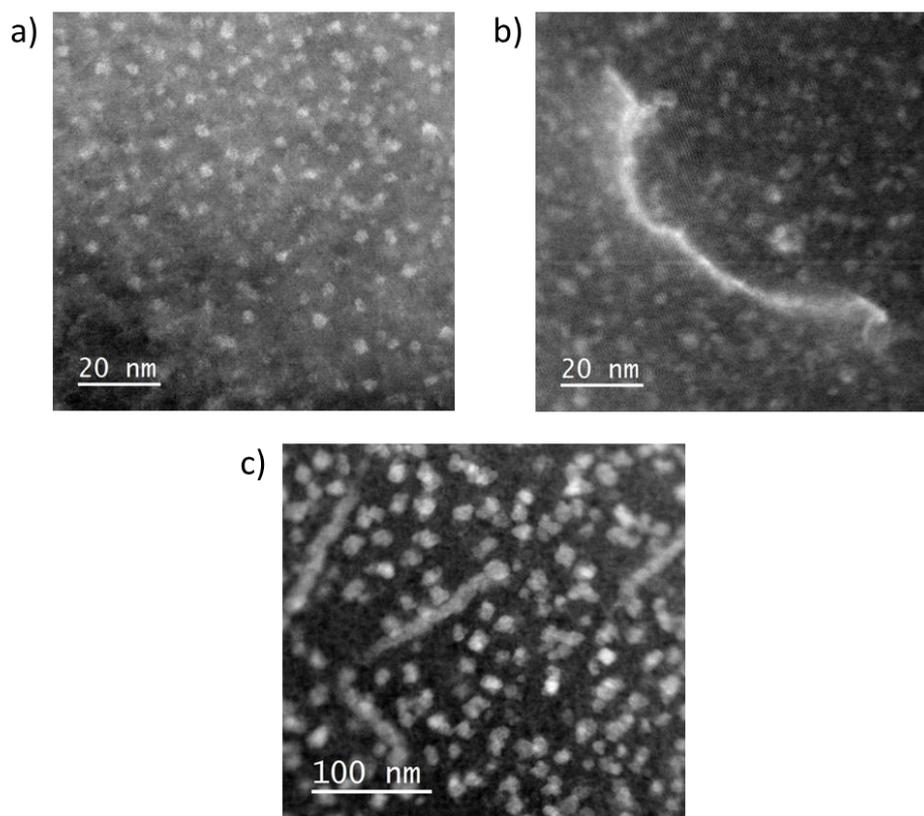


Figure 99 : Micrographies de la ferrite des aciers inoxydables austéno-ferritiques obtenues en (a) STEM HAADF pour l'acier A-350 et en STEM LAADF (b) pour l'acier F-350 et (c) pour l'acier H-400.

En STEM, de fines particules sont observées de façon homogène dans la matrice ferritique des différents aciers inoxydables austéno-ferritiques. Des lignes de dislocations décorées de particules sont également visibles. Les rayons de ces particules ont été mesurés. Les valeurs obtenues sont en très bon accord avec les valeurs de rayon des particules de phase G observées en sonde aux interfaces  $\alpha/\alpha'$  (Tableau 50). A cause de la très petite taille de ces particules dans les aciers vieillis à 350 °C, il n'a pas été possible de faire une analyse EDX sans avoir l'influence de la matrice. Sur l'échantillons H-400 les particules sont suffisamment grosses pour permettre une mesure EDX (Figure 100).

Tableau 50 : Rayon des particules de phase G mesurés en sonde en atomique et en MET pour différents aciers inoxydables austéno-ferritiques

| Aciers | Rayon des particules de phase G mesuré en SAT | Rayon des particules de phase G mesuré en MET |
|--------|---|---|
| A-350  | 1.3±0.2                                       | 1.6±0.2                                       |
| E-350  | 1.4±0.6                                       | 1.8±0.6                                       |
| H-400  | 7.0±2.0                                       | 7.3±2.9                                       |

La Figure 100 montre la cartographie EDX obtenue sur l'acier H-400.

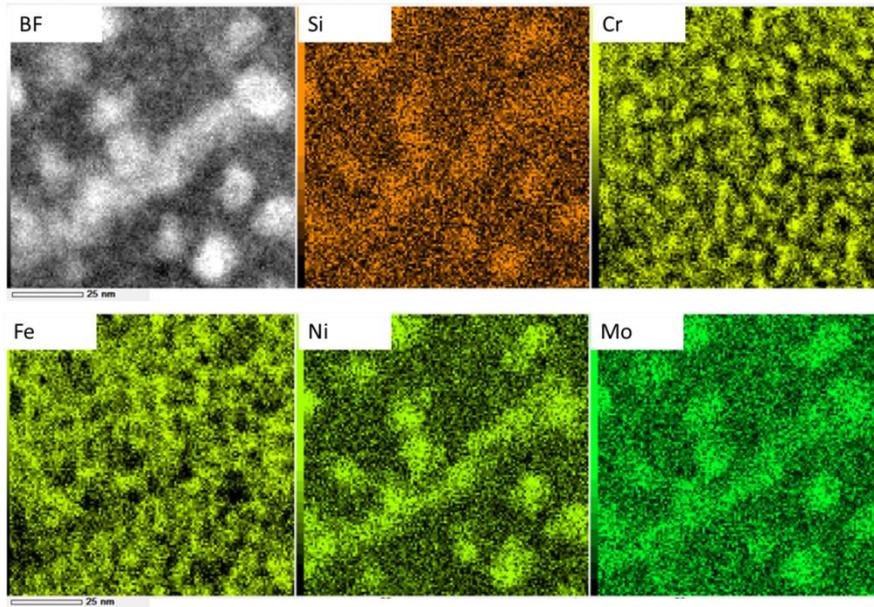
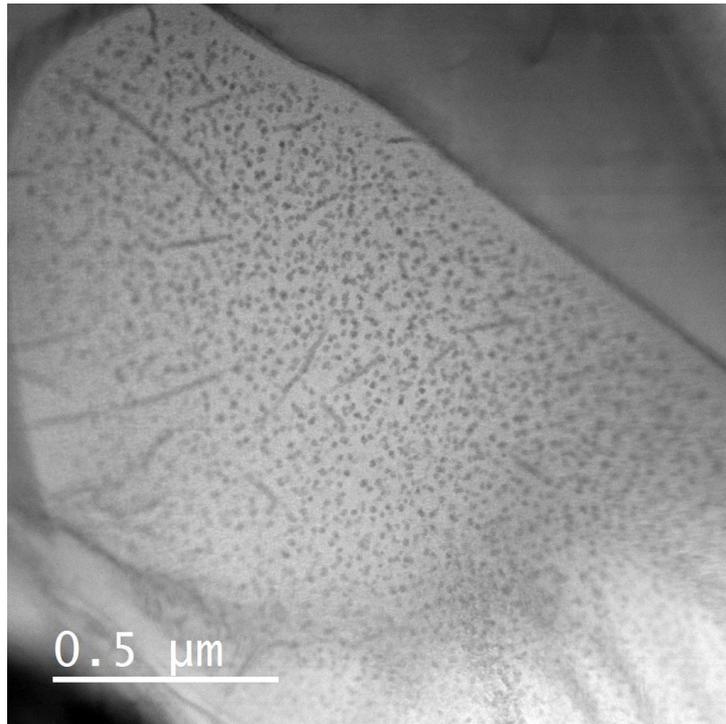


Figure 100 : Cartographie EDX obtenue sur l'échantillon H-400 vieilli 30 000 h à 400 °C

Les particules sont enrichies en Ni, Mo et Si, ce qui confirme que les particules observées sont les particules observées dans les volumes de sonde et que nous appelons particules de phase G dans ce manuscrit. Sur la cartographie de la Figure 100, on distingue les zones  $\alpha'$  riches en Cr. En accord avec nos résultats (Tableau 49), la longueur d'onde, distance entre deux zones  $\alpha'$ , est environ égale à 8 nm.

La Figure 101 présente une micrographie d'un îlot de ferite de l'acier H-400 obtenue en STEM.



**Figure 101 : Microstructure de l'acier H-400 vieilli 30 000 h à 400 °C obtenue en STEM BF**

Tout comme cela est mentionné dans la littérature [2,3], entre 0 et 50 µm du joint d'interphase  $\alpha/\gamma$ , aucun précipité de phase G n'est observé. Cette micrographie (Figure 101) montre également que la répartition des particules de phase G est hétérogène. Ce résultat permet de comprendre la répartition hétérogène des particules de phase G observées en sonde atomique dans les volumes de ferrite des aciers et des alliages vieillis à 400 °C. De nombreuses lignes de précipités sont observées.

## 7. Conclusions

Cette première étude préliminaire a permis de montrer :

- Que des particules assimilées à la phase G sont observables en STEM ainsi que la décomposition spinodale ;
- Un très bon accord quantitatif entre sonde et MET ;
- Que les particules observées en sonde sont probablement des particules de phase intermédiaire. Des études complémentaires sont nécessaires sur ce point ;
- L'étude en STEM a mis en évidence que la répartition des particules de phase G dans les aciers vieillis à 400 °C est hétérogène.

[1] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, A. Redjaimia, G. Metauer, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4533–4540. doi:10.1023/A:1018669217124.

- [2] B. Zhang, F. Xue, S.L. Li, X.T. Wang, N.N. Liang, Y.H. Zhao, G. Sha, Non-uniform phase separation in ferrite of a duplex stainless steel, *Acta Mater.* 140 (2017) 388–397. doi:10.1016/j.actamat.2017.08.044.
- [3] S. Mburu, R.P. Kolli, D.E. Perea, S.C. Schwarm, A. Eaton, J. Liu, S. Patel, J. Bartrand, S. Ankem, Effect of aging temperature on phase decomposition and mechanical properties in cast duplex stainless steels, *Mater. Sci. Eng. A.* 690 (2017) 365–377. doi:10.1016/j.msea.2017.03.011.



## Résumé

Les aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés sont utilisés pour certains composants du circuit primaire des centrales nucléaires de génération II. Aux températures de service (285 °C - 325 °C), des modifications de propriétés mécaniques sont observées. Elles sont imputables aux transformations de phases au sein de la ferrite de ces aciers : la décomposition spinodale (DS) en phase  $\alpha$  (riche en Fe) et  $\alpha'$  (riche en Cr) et la précipitation de la phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$ . S'il est admis que la composition de l'acier influe sur l'évolution des transformations de phase de la ferrite (les aciers moins riches en Ni et Mo sont moins sensibles au vieillissement), aucune étude, à ce jour, n'a permis de mettre en évidence l'influence du Ni, Mo, Mn et des synergies éventuelles sur le vieillissement des aciers ni de déterminer la contribution de la phase G à l'évolution des propriétés mécaniques.

Dans cette étude, les cinétiques des transformations de phase de la ferrite d'aciers inoxydable austéno-ferritiques pauvres en Mo et riches en Mo ainsi que de celle d'alliages modèles de composition ciblée ont été étudiées par sonde atomique tomographique (SAT) et par mesure de microdureté. Les travaux ont répondu aux trois questions suivantes :

- Quantification de la contribution des différentes phases au durcissement : L'utilisation conjointe de modèles de durcissement et des données obtenues par la sonde a montré que, contrairement à ce qui était dit dans la littérature, la phase G est le contributeur majoritaire au durcissement pour les aciers avec Mo. Ce n'est qu'aux temps longs, lorsque la coalescence des particules de phase G intervient et que la DS est plus développée que la contribution de la DS devient prépondérante. Ceci est dû à la forte densité de particules de phase G dans ces aciers. Dans le cas des aciers sans Mo qui contiennent dix fois moins de particules en début de cinétique, la phase G et la DS ont des contributions équivalentes.

- Influence du Ni, Mo et Mn : L'étude d'alliage modèles de compositions ciblées a montré que seul le Ni accélère la décomposition spinodale et que le Mn a un rôle prépondérant dans la formation des particules de phase G aux interfaces  $\alpha/\alpha'$ .

- Efficacité d'un traitement thermique de régénération à 550 °C: Une alternative au remplacement des composants les plus vieillis pourrait être un traitement thermique dit de régénération. Les recuits à 550 °C permettent de restaurer entièrement les aciers sans Mo et partiellement les aciers avec Mo. Ceci est dû au fait que les particules de phase G ne sont pas entièrement dissoutes dans le cas des aciers avec Mo, induisant un durcissement résiduel. Dans tous les cas, la DS est entièrement dissoute.

**Mots clés :** aciers inoxydables austéno-ferritiques, vieillissement thermique, décomposition spinodale, phase G, sonde atomique tomographique, transformations de phases, durcissement

## Abstract

Cast austenitic-ferritic stainless steels are used in primary circuit of 2<sup>nd</sup> generation nuclear power plants. At operating temperature (285 °C - 325 °C), evolution of mechanical properties is observed due to the phase transformations occurring within the ferrite: spinodal decomposition (SD) leading to the formation on a Fe rich phase ( $\alpha$ ) and a Cr rich phase ( $\alpha'$ ) and the precipitation of the G-phase at  $\alpha/\alpha'$  interfaces. This evolution of the mechanical properties can be prohibitive for the components. If it is well known that the steel composition plays an important role on the evolution of the properties (steels less rich in Ni and Mo are less sensitive to aging), the role of solute elements as Ni, Mo and Mn on the aging kinetics is not yet known so as the contribution of the G-phase on the hardening during the thermal aging.

In this study, the aging kinetics of the ferrite of some austenitic-ferritic stainless steels with or without Mo and model alloys with tuned compositions have been studied by atom probe tomography (APT) and by micro hardness measurements. This works answered the three following questions:

- Quantification of the contribution of both spinodal decomposition and G-phase precipitation on hardening of the ferrite: combination of hardening models and data obtained with APT permitted to show that G-phase precipitation is clearly the main contributor to ferrite hardness increase at early stage of ageing in Mo-bearing steels. This is due to the high number density of G-phase particles. In Mo-free steels which have ten times less G-phase particles, contributions of both spinodal decomposition and G-phase precipitation are similar. In both cases, when coarsening of G-phase particles occurs and SD is well developed, SD contribution becomes larger.
- Influence of Ni, Mo and Mn on aging kinetics: The study of model alloys with tuned composition has shown that only Ni plays a role on SD by enhancing the decomposition. Mn is a key element for the precipitation of G-phase particles at  $\alpha/\alpha'$  interfaces.
- Efficiency of regeneration heat treatment at 550 °C: an alternative to component replacement is to perform a heat treatment at higher temperature in order to restore the properties of the components. The heat treatments performed permitted to entirely restore the mechanical properties of Mo free steels and partially the properties of Mo bearing ones. This is due to the presence of undissolved G-phase particles in the case of Mo bearing alloys. In each case, SD was totally dissolved.

**Keywords:** duplex stainless steel, thermal ageing, spinodal decomposition, G phase, atom probe tomography, phase transformations, hardening