



**HAL**  
open science

# Optimisation microstructurale d'un acier HP pour des applications à haute température

Karolina Maminska

► **To cite this version:**

Karolina Maminska. Optimisation microstructurale d'un acier HP pour des applications à haute température. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013. Français. NNT : 2013EMSE0696 . tel-02003637

**HAL Id: tel-02003637**

**<https://theses.hal.science/tel-02003637v1>**

Submitted on 1 Feb 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.



N d'ordre: 2013 EMSE 0696

## **THÈSE**

**présentée par**

**Karolina Mamińska**

**pour obtenir le grade de**

**Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne**

**Spécialité : Science et Génie des Matériaux**

### **Optimisation microstructurale d'un acier HP pour des applications à haute température**

Soutenue à Saint Etienne le 28 Juin 2013

Membres du jury

Président :	Eric Andrieu	Professeur, CIRIMAT, INPT, Toulouse
Rapporteurs :	Patricia Donnadiou	Directrice de Recherche, CNRS, SIMAP, Université de Grenoble
Examineurs :	Abdelkrim Redjaïmia	Professeur, IJL / ENSMN, Nancy
	Wieslaw Swiatnicki	Professeur, Warsaw University of Technology, Pologne
	Jader Furtado	Docteur-Ingénieur, Air Liquide
Directrice de thèse :	Anna Fraczkiewicz	Directrice de Recherche, LGF, ENSMSE, Saint-Étienne

## Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>- 7 -</b>
<b>Chapitre I Etat de l'art .....</b>	<b>- 11 -</b>
I.1 Rappels: Notions de base .....	- 11 -
I.1.1 Mécanismes de fluage .....	- 11 -
I.1.1.1 Fluage par mouvement des dislocations .....	- 13 -
I.1.1.2 Fluage par diffusion .....	- 15 -
I.1.2 Précipitation par germination et croissance .....	- 16 -
I.1.2.1 Cohérence de précipités .....	- 18 -
I.1.2.2 Germination homogène .....	- 20 -
I.1.2.3 Germination hétérogène .....	- 23 -
I.1.2.3 Croissance .....	- 26 -
I.1.2.4 Coalescence .....	- 27 -
I.1.2.5 Zones dénudées .....	- 28 -
I.2 Alliages résistants à de hautes températures .....	- 29 -
I.2.1 Conditions de service des tubes de reformage .....	- 29 -
I.2.2 Composition chimique des alliages HP .....	- 31 -
I.2.3 Phases secondaires présentes .....	- 32 -
I.2.4 Evolution microstructurale des alliages HP au cours du service .....	- 40 -
I.2.4.1 Transformation $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ .....	- 40 -
I.2.4.2 Instabilité du carbure NbC .....	- 41 -
I.2.4.3 Etat d'équilibre de la microstructure .....	- 41 -
I.2.5 Comportement en fluage .....	- 42 -
I.2.5.1 Développement des fissures .....	- 42 -
I.2.5.2 Essais de fluage .....	- 43 -
I.2.5.3 Rôle de la phase G .....	- 45 -
I.3 Précipitation du $M_{23}C_6$ dans les aciers austénitiques .....	- 47 -
I.3.1 Sites de précipitation du $M_{23}C_6$ .....	- 48 -
I.3.1.1 Précipitation sur les défauts d'ordre 2 .....	- 48 -
I.3.1.2 Précipitation sur les défauts d'ordre 0 ou 1 .....	- 50 -
I.3.2 Morphologie des précipités .....	- 51 -
Objectif de l'étude .....	- 53 -
<b>Chapitre II Matériaux et techniques expérimentales .....</b>	<b>- 55 -</b>
II.1 Les alliages étudiés .....	- 55 -
II.1.1 Composition chimique des alliages .....	- 56 -
II.1.2 Traitements thermiques sans sollicitation thermique .....	- 56 -
II.1.3 Essais de fluage .....	- 57 -
II.2 Techniques de caractérisation de la précipitation .....	- 57 -
II.2.1 Observations microstructurales .....	- 58 -
II.2.1.1 Microscopie optique .....	- 58 -
II.2.1.2 Microscopie électronique à balayage .....	- 59 -
II.2.1.3 Microscopie électronique en transmission .....	- 61 -
II.2.1.4 Méthode d'extraction électrolytique des carbures et diffraction des rayons X .....	- 62 -

II.3 Modélisation des évolutions microstructurales : logiciels ThermoCalc et PRISMA	- 63 -
<b>Chapitre III Etat initial de l'alliage « C »</b>	<b>- 65 -</b>
III.1 Macrostructure	- 65 -
III.2 Microstructure et identification des phases	- 66 -
<b>Chapitre IV Traitements courts</b>	<b>- 75 -</b>
IV.1 Caractérisation globale des structures vieilles : « échelle du MEB »	- 76 -
IV.1.1 Largeur de la zone de précipitation secondaire	- 79 -
IV.1.1.1 Effet de la température de recuit	- 81 -
IV.1.1.2 Effet du temps de recuit	- 83 -
IV.1.2 Diamètre moyen des précipités	- 85 -
IV.1.2.1 Effet de la température	- 85 -
IV.1.2.2 Effet du temps du recuit	- 89 -
IV.1.3 Densité surfacique de précipités dans les zones proches de précipités primaires	- 92 -
IV.2 Analyse fine de la précipitation : « échelle du MET »	- 94 -
IV.2.1 Morphologie des précipités du $M_{23}C_6$	- 94 -
IV.2.2 Précipitation du NbC	- 100 -
IV.2.3 Germination sur des défauts cristallins	- 105 -
IV.3 Zones dénudées	- 109 -
<b>Chapitre V Traitements complexes</b>	<b>- 115 -</b>
V.1 Choix des conditions d'un prétraitement	- 116 -
V.2 Réalisation des traitements complexes	- 118 -
V.2.1 Microstructure des états ayant subi un traitement complexe : analyse au MEB	- 118 -
V.2.2 Microstructure des états ayant subi un traitement complexe : analyse au MET	- 120 -
V.2.2.1 Précipitation du $M_{23}C_6$	- 121 -
V.2.2.2 Précipitation du NbC	- 122 -
V.3 Effets des prétraitements sur le comportement en fluage	- 126 -
V.3.1 Conditions d'essais de fluage	- 126 -
V.3.2 Essais de fluage : durée de vie	- 128 -
V.3.3 Analyse microstructurale	- 130 -
V.3.4 Identification des mécanismes de fluage	- 133 -
<b>Chapitre VI Modélisation de la cinétique de précipitation secondaire</b>	<b>- 139 -</b>
VI.1 Logiciel PRISMA	- 139 -
VI.1.1 Généralités	- 139 -
VI.1.2 Modèle thermodynamique de germination et de croissance utilisé dans le logiciel PRISMA	- 140 -
VI.1.2.1 Germination	- 140 -
VI.1.2.2 Croissance	- 142 -
VI.1.2.3 Coalescence	- 143 -



VI.2 Mise en place des simulations de la cinétique de précipitation simultanée du $M_{23}C_6$ et NbC : choix des données d'entrée.....	- 144 -
VI.2.1 Mode de germination : précipitation homogène ou hétérogène.....	- 145 -
VI.2.2 Energie d'interface : première approche.....	- 147 -
VI.2.2.1 Interface $M_{23}C_6/\gamma$ .....	- 147 -
VI.2.2.2 Interface NbC/ $\gamma$ .....	- 149 -
VI.2.3 Ajustement des valeurs de l'énergie d'interface $\gamma_{NbC/\gamma}$ et $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ .....	- 150 -
VI.2.3.1 Hypothèse : égalité des énergies des interfaces : $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma} = \gamma_{NbC/\gamma}$ .....	- 151 -
VI.2.3.2 Effet de $\gamma_{NbC/\gamma}$ sur la cinétique de précipitation pour $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ constante .	- 154 -
VI.2.3.3 Effet de $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ sur la cinétique de précipitation pour $\gamma_{NbC/\gamma}$ constante..	- 156 -
VI.2.4 Densité de dislocations.....	- 157 -
VI.3 Simulation de la cinétique de précipitation du $M_{23}C_6$ et du NbC.....	- 159 -
VI.3.1 Analyse des valeurs des énergies d'interface $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ et $\gamma_{NbC/\gamma}$ à 750°C.....	- 159 -
VI.3.2 Analyse des valeurs des énergies d'interface $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ et $\gamma_{NbC/\gamma}$ à 980°C.....	- 162 -
VI.4 Analyse comparative des cinétiques de précipitation du $M_{23}C_6$ et du NbC à 750 et 980°C.....	- 165 -
<b>Chapitre VII Discussion.....</b>	<b>- 169 -</b>
VII.1 Importance de la composition chimique.....	- 170 -
VII.1.1 Stabilité des phases majoritaires.....	- 170 -
VII.1.2 Phase G.....	- 173 -
VII.1.3 Phase Z.....	- 175 -
VII.2 Paramètres microstructuraux influençant la résistance au fluage.....	- 176 -
VII.2.1 Morphologie et taille de grains.....	- 176 -
VII.2.2 Réseau de carbures primaires.....	- 177 -
VII.3 Proposition d'une optimisation microstructurale des alliages HP.....	- 181 -
<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>- 185 -</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>- 189 -</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>- 195 -</b>
Annexe 1 – Résultats de la diffraction des rayons X.....	- 195 -
Annexe 2 – Résultats des essais de fluage.....	- 203 -
Annexe 3 Modélisation de la cinétique de précipitation à l'aide du logiciel PRISMA.....	- 208 -





## **Introduction**

Les alliages de type HP sont des alliages austénitiques de composition 35Ni-25Cr-0.4C-Fe avec des additions de silicium, de manganèse ainsi que d'éléments fort carburigènes tels que le niobium et le titane. Grâce à leur résistance au fluage et à la corrosion, ils sont devenus les alliages utilisés dans les tubes de reformage pour la production d'hydrogène. Les tubes sont mis en service à des températures typiquement supérieures à 850°C sous des pressions de 10 MPa et dans leur état coulé. Dans ces conditions, leur microstructure évolue en subissant des transformations de phases, y compris la précipitation secondaire. La vie escomptée des tubes est d'environ onze ans. Compte tenu du coût de ces alliages, la prolongation de la durée de service des tubes constitue un enjeu économique majeur.

Les propriétés mécaniques des alliages HP dépendent de leur état de microstructure. Les grains de taille millimétrique sont constitués de dendrites. A l'échelle plus fine, un réseau de carbures primaires est observé aux limites des cellules dendritiques. La microstructure de l'état coulé ainsi définie s'enrichit en une précipitation secondaire durant le service des tubes. La nature des phases précipitées et ses caractéristiques telles que la morphologie, la taille, la fraction et la répartition décideront de leur rôle renforçant l'alliage.

L'objectif de cette étude consiste à proposer une optimisation de la microstructure d'un alliage HP conduisant à une amélioration de son comportement en fluage et ainsi, à un prolongement de sa durée de vie en service. Il s'agit d'un tube en acier allié HP d'une composition chimique donnée, mis en forme par coulée centrifuge. De ce fait, une optimisation de la microstructure de l'alliage au niveau de la précipitation secondaire s'est naturellement imposée. Une telle modification peut être réalisée par le biais d'un traitement thermique.

Ainsi, nos travaux se sont orientés vers une compréhension de l'influence des paramètres microstructuraux sur le comportement en fluage des alliages HP. Dans cette optique, quelques caractéristiques de deux alliages appartenant à cette série, nommés « C » et « U », le premier possédant une meilleure résistance au fluage que le second, seront comparés. Dans la microstructure de l'alliage « C », la cinétique de précipitation secondaire sera étudiée dans une vaste gamme de températures. Une comparaison de ces états microstructuraux nous permettra de proposer une optimisation microstructurale conditionnant les transformations de phases survenant à la température de service des tubes. L'efficacité de telles modifications microstructurales sera testée en conditions de fluage.

Le manuscrit présent se divise en sept chapitres.

Le **Chapitre I** sera consacré à une étude bibliographique. Dans un premier temps, il rappellera les notions de base telles que le fluage et la précipitation secondaire. Ensuite, il introduira les alliages HP et synthétisera les connaissances sur leur évolution microstructurale en conditions de service. La variété des phases secondaires pouvant apparaître dans le système considéré sera présentée. En particulier, nous nous intéresserons aux mécanismes de précipitation du  $M_{23}C_6$  dans les aciers austénitiques.

Le **Chapitre II** présentera brièvement les deux alliages analysés, ainsi que les méthodes expérimentales utilisées lors cette étude.

Les **Chapitres III, IV et V** seront consacrés à l'étude microstructurale de l'alliage « C ». Dans le Chapitre III, son état initial sera caractérisé. L'accent sera mis sur l'analyse des phases en présence. Le Chapitre IV présentera l'effet de la température et du temps sur la cinétique de précipitation des phases en vieillissement. La distribution et la taille des précipités secondaires seront comparées dans différents états microstructuraux à l'échelle du MEB. Une analyse approfondie au MET permettra de vérifier la nature des phases fines en présence. Dans le Chapitre V, nous proposerons des conditions de prétraitements thermiques. Nous discuterons également de leurs effets sur l'évolution microstructurale à la température de service et sur le comportement en fluage.

Le **Chapitre VI** sera consacré à la modélisation de la cinétique de précipitation secondaire, réalisée à l'aide du logiciel PRISMA. Après une brève présentation du logiciel, nous justifierons le choix des paramètres nécessaires pour effectuer les simulations. Ensuite, nous présenterons les résultats des simulations de la cinétique de précipitation secondaire des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC dans l'austénite via PRISMA. Enfin, nous discuterons de l'effet de la température sur la cinétique de précipitation secondaire.

Finalement, dans le **Chapitre VII**, nous confronterons l'alliage étudié à un autre alliage de type HP. Nous comparerons les microstructures coulées de ces alliages, ce qui nous apportera quelques éléments de réponses sur l'importance du processus de la fabrication des tubes. Ce chapitre consistera donc en une discussion des voies possibles d'amélioration des alliages HP.

Les conclusions et les perceptives de ce travail se dégageront à la fin de ce manuscrit.



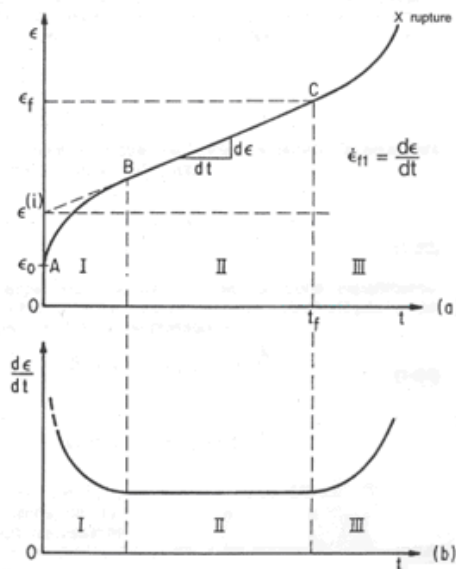


## Chapitre I Etat de l'art

### I.1 Rappels: Notions de base

#### I.1.1 Mécanismes de fluage

Le fluage est un phénomène désignant la déformation à faible vitesse,  $\dot{\epsilon} < 10^{-3} \text{s}^{-1}$ , d'un matériau sous sollicitation d'une contrainte de valeur inférieure à sa limite d'élasticité. La température minimale pour activer le fluage se situe vers  $0.4T_f$ ,  $T_f$  étant la température absolue de fusion du matériau. La déformation est de nature viscoplastique et dépend du temps de sollicitation. La réponse du matériau à la contrainte appliquée dépend de deux phénomènes intervenant : l'érouissage et la restauration. Une courbe de fluage, représentant la déformation en fonction du temps est donnée sur la Fig. I.1.



**Fig. I.1** Courbe de fluage représentant : **a.** déformation, **b.** vitesse de déformation en fonction du temps [Bén84].

Selon cette courbe de fluage, trois stades peuvent être distingués :

1. *le fluage primaire (ou transitoire)* pendant lequel la vitesse de déformation diminue avec le temps. Ce phénomène correspond à une augmentation de la résistance du matériau : le mécanisme d'érouissage prédomine, des sous-structures des dislocations se forment ;
2. *le fluage secondaire* pendant lequel la vitesse de déformation est constante et faible : les processus de restauration de la microstructure et d'érouissage s'équilibrent dynamiquement ;



3. *le fluage tertiaire (ou accéléré)* pendant lequel la vitesse de déformation croît jusqu'à la rupture. Durant ce stade, des phénomènes qui rendent le matériau instable comme la formation des cavités, la fissuration intragranulaire, la précipitation des phases fragiles, interviennent [Cah83].

La durée de vie d'un matériau dépend du stade de fluage secondaire. D'un point de vue macroscopique, la vitesse de déformation de fluage secondaire s'exprime par [Moh07] :

$$\dot{\varepsilon}_s = f(T, \sigma, \varepsilon, m_1, m_2) \quad (1.1)$$

avec :

**T** – température,  
 **$\sigma$**  – contrainte appliquée,  
 **$\varepsilon$**  – déformation,  
 **$m_1$**  – propriétés diverses comme par exemple le module de cisaillement, G,  
 **$m_2$**  – facteurs métallurgiques comme la taille de grains, la taille de sous grains et l'énergie de défauts d'empilement.

Le taux de déformation en fluage secondaire, à température constante, dépend fortement de la contrainte selon la loi en puissance de Norton :

$$\dot{\varepsilon}_s \approx \sigma^n \quad (1.2)$$

Pour de faibles contraintes  $n$  vaut 1 ; par contre, sa valeur augmente fortement avec la contrainte pour atteindre une valeur allant de 3 à 5 pour des contraintes intermédiaires [Gin01], [Owe96]. Pour des contraintes fortes, la vitesse de déformation en fluage devient une fonction exponentielle de la contrainte. L'exposant  $n$  dans la loi de Norton est une indication quant au mécanisme responsable de fluage. Pour  $n$  égal environ à 1, trois mécanismes de fluage peuvent être distingués : le fluage diffusion (Nabarro-Herring et Coble), le fluage Harper-Dorn et le glissement aux joints de grains [Lan00]. Pour  $n > 3$ , le fluage s'opère grâce au mouvement des dislocations. La vitesse de déformation lors du fluage Nabarro-Herring et Harper-Dorn dépend linéairement de la contrainte appliquée ( $n=1$ ). Egalement, l'énergie d'activation de fluage dans ce deux cas est de l'ordre de l'énergie d'activation de diffusion dans la matrice. En revanche, les taux de déformation lors du fluage Harper-Dorn sont nettement supérieurs à ceux prévus par le fluage Nabarro-Herring. De plus, la vitesse de déformation dans le cas de fluage Harper-Dorn ne dépend pas de la taille de grains. Le fluage Harper-Dorn est un mécanisme lié aux dislocations. Cependant, contrairement aux mécanismes de fluage à de fortes contraintes, la densité de dislocations lors du fluage Harper-Dorn ne dépend pas de la charge appliquée [Lan00].

A l'échelle microscopique, les mécanismes de la déformation plastique par fluage à haute température se regroupent en deux grandes classes : *le fluage diffusion* et *le fluage dislocations*. La déformation s'effectue sous sollicitation d'un des mécanismes en fonction de la température et de la contrainte appliquée (Fig. I.2).

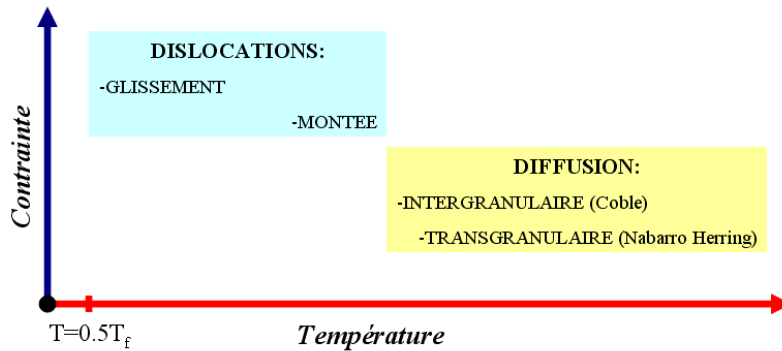


Fig. I.2 Représentation schématique des mécanismes de fluage en fonction de la température et de la contrainte.

Pour des contraintes intermédiaires, les régimes de fluage dislocations sont prépondérants : le glissement et la montée des dislocations. La montée des dislocations intervient pour des températures plus importantes mais pour des contraintes plus faibles. Pour de faibles contraintes dominent les régimes de diffusion aux joints de grains (*fluage de Coble*) et dans le volume (*fluage de Nabarro-Herring*). Dans ce qui suit, nous allons présenter les principaux mécanismes physiques de fluage.

#### 1.1.1.1 Fluage par mouvement des dislocations

Le mouvement des dislocations est le mécanisme principal de déformation plastique des matériaux cristallins. Les dislocations peuvent se déplacer soit par *glissement* soit par *montée*, ce dernier mécanisme nécessitant l'activation thermique.

Le glissement est un mode de mouvement des dislocations conservatif puisqu'il n'exige pas de transport de matière. En effet, c'est le mécanisme le plus courant à basse température. Le glissement se produit exclusivement sous des contraintes de cisaillement. Le passage d'une dislocation à travers le cristal induit une translation élémentaire, égale au vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$ , de la dislocation. En effet, un tel mouvement n'est possible que dans le plan atomique contenant ce vecteur.

Les dislocations vis n'ayant pas un plan de glissement unique comme les dislocations coin, elles peuvent changer de plan de glissement par le glissement dévié. La Fig. I.3 schématise ce type de mouvement dans une structure cfc dans laquelle, les dislocations

glissent dans les plans compacts  $\{111\}$ . La composante vis de la boucle de dislocation présentée peut changer de plan de glissement de  $(111)$  à  $(1\bar{1}1)$  (Fig. I.3 c.) et puis revenir sur un plan parallèle à son plan initial. Un tel mouvement permet aux dislocations d'éviter des obstacles, comme par exemple, des précipités.

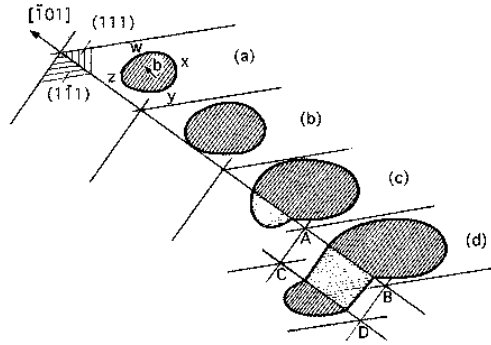


Fig. I.3 Principe du glissement dévié dans la structure cfc [Don06].

La montée, contrairement au glissement, s'effectue sous des contraintes normales. Ce mécanisme, nécessitant le transport de la matière, est activé thermiquement. Selon le sens de contrainte appliquée, la montée des dislocations peut engendrer l'annihilation ou l'émission de lacunes. Durant la compression, le demi-plan supplémentaire aura tendance à disparaître : la montée des dislocations sera accompagnée d'une consommation de lacunes. En revanche, la montée des dislocations durant la traction favorisera l'émission de lacunes. Seules les dislocations coin sont sujettes à des mouvements de montée.

La vitesse de déformation en fluage dislocation dépend très fortement de la contrainte appliquée [Kas04] :

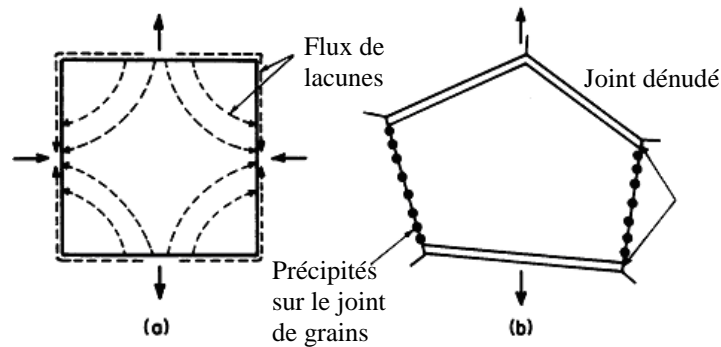
$$\dot{\varepsilon} \approx \frac{Db\sigma^3}{kTG^2} \quad (1.3)$$

avec :

- D** – coefficient d'autodiffusion ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ),
- b** - vecteur de Burgers des dislocations mobiles (m),
- $\sigma$**  - contrainte appliquée (Pa),
- k** – constante de Boltzmann ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ),
- T** – température (K),
- G** - module de cisaillement (Pa).

### I.1.1.2 Fluage par diffusion

Le modèle de fluage diffusion est basé sur le concept de transport de matière par diffusion sous l'effet d'un champ de contraintes. Dans le modèle de Coble, la diffusion a lieu principalement au niveau des joints de grains. En revanche, dans le modèle de Nabarro – Herring, elle concerne tout le volume des grains. Il en résulte que le fluage de Nabarro-Herring nécessite une température plus élevée que le fluage de Coble. Typiquement, le fluage de Coble a lieu à des températures en-dessous de  $0.7 T_f$  [Owe96]. Les deux modèles considèrent le mouvement des lacunes comme étant à l'origine de la déformation macroscopique. Ces défauts ponctuels se déplacent depuis des joints de grains en traction vers des joints de grains en compression afin de rétablir une distribution de masse uniforme (Fig. I.4 a.).



**Fig. I.4** Effets du fluage diffusion : *a.* allongement des grains dans la direction de la contrainte de traction, *b.* disparition des précipités sur les joints de grains perpendiculaires à la contrainte [Moh07].

Le transfert de lacunes est accompagné par un flux opposé d'atomes. Il en résulte un allongement des grains sollicités en traction. Afin d'assurer la continuité de la matière, cette déformation doit être accommodée par le glissement des joints de grains. Notons aussi que dans le cas de la présence de précipités intergranulaires, leur disparition au cours du fluage sera observée sur les joints perpendiculaires au profit des précipités sur les joints parallèles à la contrainte (Fig. I.4 b.).

La vitesse de déformation stationnaire dans le modèle Nabarro – Herring s'écrit [Wil07] :

$$\dot{\varepsilon}_{NH} = A_{NH} \frac{D\Omega\sigma}{d^2kT} \quad (1.4)$$

avec :

$A_{NH}$  – constante comprise entre 12 et 40, dépendante de la taille et la morphologie des grains,  
 $\Omega$  – volume atomique (m<sup>3</sup>),  
 $d$  – taille de grains (m).

La vitesse de déformation stationnaire dans le modèle de Coble s'écrit [Wil07] :

$$\dot{\varepsilon}_{Co} = A_{Co} \frac{\delta D_j \Omega \sigma}{kT d^3} \quad (1.5)$$

avec :

$A_{Co}$  – constante valant environ 150/π,  
 $\delta$  – largeur des joints de grains (m),  
 $D_j$  – coefficient d'autodiffusion dans les joints de grains (m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>).

Dans les deux cas, la vitesse de déformation dépend de la contrainte appliquée et elle est inversement proportionnelle à la température. Le fluage de Coble est fortement dépendant de la taille de grains. Cette dernière traduit la densité de joints de grains.

### I.1.2 Précipitation par germination et croissance

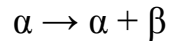
*La précipitation*, principale transformation de phases ayant lieu à l'état solide, mène à la naissance d'une nouvelle phase au sein d'un milieu monophasé. Elle met en jeu surtout deux processus, à savoir la germination et la croissance. Le phénomène de coalescence n'intervient que par la suite. Le phénomène de précipitation, dans toutes ses étapes, conduit à une baisse de l'enthalpie libre du système :

- la germination mène à l'abaissement de l'enthalpie libre des phases en présence,
- la coalescence conduit à l'abaissement de leur énergie d'interface.

Cette recherche du minimum énergétique du système impose la nécessité de traverser une barrière énergétique qui joue un rôle significatif notamment pour le processus de la germination d'une nouvelle phase.

Considérons l'alliage X représenté sur la Fig. I.5. A la température T, l'alliage est monophasé, constitué de la phase  $\alpha$ , une solution solide de B en A. Si cet alliage subit un refroidissement lent depuis la température T, une réaction de précipitation aura lieu à partir de

la température  $T'$  puisque la solubilité limite de B dans A diminue avec la température. L'apparition d'une nouvelle phase  $\beta$  au sein de la solution solide  $\alpha$  est donc constatée :



Le processus de précipitation continue jusqu'à l'obtention de l'équilibre du système, défini par la règle du levier. Cependant, en conditions isothermes ou en refroidissement, la cinétique de transformation peut devenir le facteur contrôlant le phénomène si la température est trop basse.

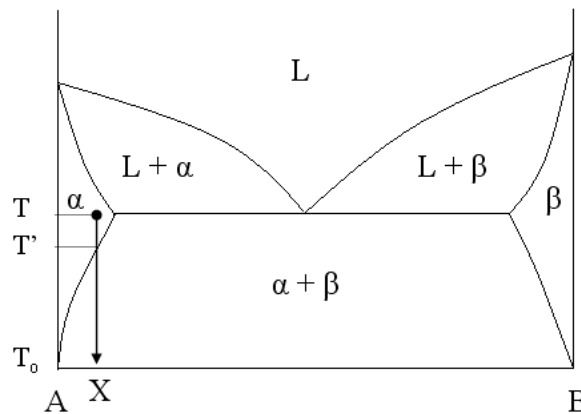


Fig. I.5 Diagramme d'équilibre d'un système binaire [Por09].

L'étape initiale de la précipitation appelée *la germination* comprend la formation, à partir de la solution solide, des germes stables, riches en soluté, possédant une interface finie avec la matrice. La force motrice de la germination est la sursaturation de la matrice en éléments dont la solubilité baisse avec la température. Lors de la germination, cette sursaturation diminue progressivement au fur et à mesure des germes qui apparaissent. La germination continue tant que le taux de sursaturation est suffisamment élevé. Cependant, une fois qu'un germe a atteint sa taille stable, rien ne l'empêchera de croître et ceci avant que la germination soit finie. De ce fait, les deux étapes de précipitation, la germination et la croissance d'une nouvelle phase, sont compétitifs. Une cinétique de la croissance rapide mène à une baisse de sursaturation en soluté dans la matrice ce qui a pour effet de diminuer la force motrice pour la germination [Ha12].

La croissance des germes nécessite des phénomènes de diffusion puisqu'il s'agit de création d'une nouvelle phase, différente de la matrice en termes de composition chimique. Les précipités croissent jusqu'à ce que la sursaturation devienne nulle. Au cours de la croissance, la taille des précipités augmente mais leur nombre reste stable. Ce n'est que lors

de la coalescence que de grands précipités croissent au détriment des petits afin de diminuer la surface totale d'interfaces et ainsi diminuer l'énergie libre du système.

Les propriétés mécaniques des alliages dont la microstructure peut être modifiée par les réactions de précipitation dépendent fortement de la forme des précipités et de leur dispersion. Ces caractéristiques résultent des sites de germination. Les processus de germination sont principalement classés en deux catégories : *la germination homogène* et *la germination hétérogène*. Avant de passer à une brève description de ces deux modes de germinations, nous introduirons le terme de cohérence de précipités.

### 1.1.2.1 Cohérence de précipités

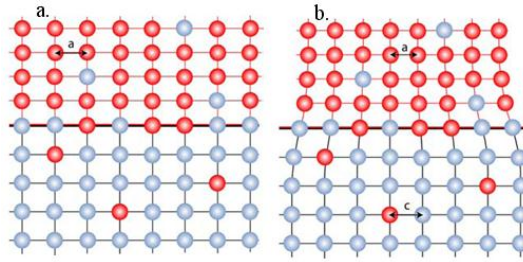
Du point de vue cristallographique, l'interface entre deux phases peut être cohérente, semi-cohérente ou incohérente. Deux phases ne peuvent être cohérentes que si elles possèdent la même structure cristallographique et s'il existe une continuité des réseaux cristallographiques de ces phases dans toutes les directions. Il existe deux types d'interfaces cohérentes. La Fig. I.6 a. présente l'interface parfaite dont deux phases possèdent le paramètre de maille très proche et donc l'interface entre elles peut se créer sans *désaccord paramétrique*. Ce cas est extrêmement rare. Dans la plupart des cas, des interfaces avec un désaccord sont créées lors des réactions de précipitation. L'interface présentée sur la Fig. I.6 b. est une interface cohérente avec un désaccord paramétrique, les paramètres de mailles n'étant pas identiques. Le désaccord paramétrique  $\delta$  dans un plan cristallographique s'exprime de la manière suivante :

$$\delta = \frac{2(a - c)}{a + c} \quad (1.6)$$

avec :

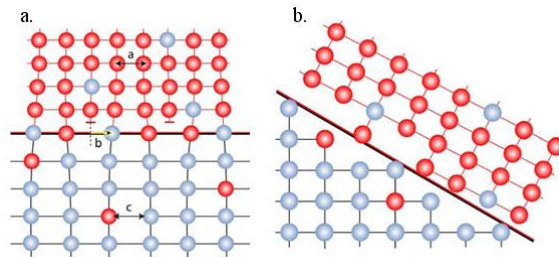
**a** et **c** – distances réticulaires de deux phases dans le plan considéré.

Le désaccord paramétrique  $\delta$  est à l'origine des distorsions élastiques dans les réseaux des deux phases. Les interfaces cohérentes sont caractérisées par une énergie libre de surface relativement faible, c'est-à-dire de 0.001 à 0.2 J/m<sup>2</sup> [App].



**Fig. I.6** Interfaces cohérentes : **a.** sans désaccord paramétrique, **b.** avec désaccord paramétrique  $\delta$  [App].

La Fig. I.7 a. présente une interface semi-cohérente dont l'enthalpie  $\gamma$  se situe typiquement entre 0.2 et 0.5 J/m<sup>2</sup>. Dans ce cas, la présence de dislocations à l'interface est nécessaire afin d'accommoder les distorsions élastiques existantes. L'interface représentée sur la Fig. I.7 b. est incohérente, son énergie est la plus élevée, comprise typiquement entre 0.5 et 1 J/m<sup>2</sup> [App].



**Fig. I.7** Interfaces: **a.** semi-cohérente avec les dislocations d'accommodation, **b.** incohérente [App].

Du point de vue thermodynamique le cas de l'interface cohérente est le plus favorable. En effet, la composante de l'enthalpie libre, l'énergie élastique de distorsion des réseaux dépend de l'écart à la cohérence entre la matrice et le précipité. Ceci privilégie la précipitation des phases cohérentes avec la matrice, dans un rapport d'orientation qui assure les interfaces de l'énergie la plus faible. La forme d'un précipité parfaitement cohérent est sphérique. La forme sphérique est aussi celle pour laquelle le rapport entre la surface et le volume, pour un volume donné, est minimal. Cependant, la précipitation des phases cohérentes est un cas relativement rare. En réalité, quelques cas particuliers peuvent se présenter :

- les précipités dont une ou deux faces sont cohérentes avec la matrice prennent la forme d'aiguilles ou de plaquettes,
- les précipités d'une forte anisotropie d'énergie prennent des formes spécifiques. Par exemple dans la structure cubique, les interfaces (100) sont caractérisées par une énergie faible, les précipités prennent en effet la forme de cubes.



La croissance de tels précipités sera plus facile dans la direction dans laquelle l'écart à la cohérence est le plus faible.

### 1.1.2.2 Germination homogène

La théorie classique de la germination est basée sur l'évaluation de la stabilité d'un nouveau germe et des possibilités de sa croissance en fonction de la dimension de ce germe. Du point de vue thermodynamique, pour que le germe de la nouvelle phase soit stable, l'enthalpie libre de sa formation doit être négative. L'enthalpie libre  $\Delta G_{(\alpha \rightarrow \beta)}$  de formation du germe de la phase  $\beta$  à partir de la phase  $\alpha$  comprend trois composantes [Por09] :

$$\Delta G_{(\alpha \rightarrow \beta)} = \Delta G_v + \Delta \gamma + \Delta G_e \quad (1.7)$$

avec :

- $\Delta G_v$  – différence des enthalpies libres spécifiques volumiques des phases  $\beta$  ( $G_v^\beta$ ) et  $\alpha$  ( $G_v^\alpha$ ),
- $\Delta \gamma$  – variation d'énergie d'interface  $\alpha/\beta$ ,
- $\Delta G_e$  – variation d'énergie élastique de distorsion des réseaux.

La composante  $\Delta G_v$  de variation d'enthalpie libre spécifique volumique est associée à la formation de la phase  $\beta$  à partir de la phase  $\alpha$ . Sa valeur sera négative lors de la précipitation de la phase  $\beta$  de la solution sursaturée  $\alpha$ .

L'énergie d'interface  $\alpha/\beta$  appelée  $\gamma$  est issue de la création d'une interface entre la matrice et le germe. Dans le cas des interfaces cohérentes, elle est très faible ce qui favorise la germination homogène des phases cohérentes avec la matrice au détriment des phases incohérentes, dont l'enthalpie superficielle est plus forte. La composante de l'enthalpie libre de l'interface étant toujours positive, elle freine la transformation des phases.

Le terme de l'énergie élastique de distorsion des réseaux  $\Delta G_e$  apparaît dans le bilan d'énergie dû au remplacement d'un certain volume de la phase  $\alpha$  par un germe de phase  $\beta$ . Cette énergie dépend du volume atomique du soluté, des constantes élastiques des deux phases et de la morphologie des précipités. Comme l'énergie d'interface  $\gamma$ , la composante  $\Delta G_e$  prendra des valeurs moins élevées dans le cas de cohérents précipités.

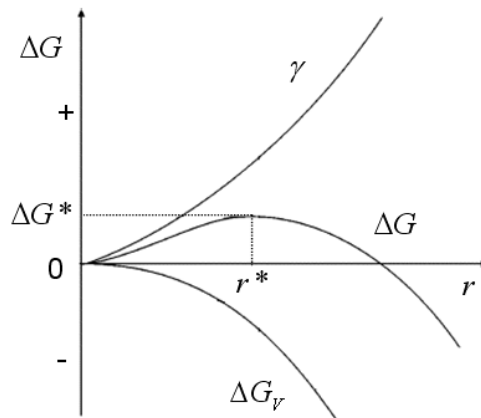
Considérons le cas des germes sphériques de rayon  $r$ . Le bilan d'enthalpie libre de leur formation  $\Delta G_{(\alpha \rightarrow \beta)}$  s'écrit :

$$\Delta G_{(\alpha \rightarrow \beta)} = -\frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_v - \Delta G_e) + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.8)$$

avec :

- $r$  – rayon du germe sphérique
- $A$  – surface du germe sphérique.

La Fig. I.8 montre la variation d'enthalpie libre du système en fonction du rayon du germe.



**Fig. I.8** Variation d'enthalpie libre de création d'un germe sphérique en fonction du rayon  $r$  du germe [Por09].

La courbe représentant l'enthalpie libre de formation d'un germe passe par un maximum qui correspond à la valeur de *rayon critique*,  $r^*$  pour lequel l'enthalpie libre de formation d'un germe est maximale. Le rayon critique  $r^*$  et l'enthalpie libre lui correspondant  $\Delta G^*$  s'expriment :

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_e)} \quad (1.9)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_e)^2} \quad (1.10)$$

En effet, la croissance de tout germe dont le rayon est inférieur au rayon critique serait accompagnée d'un accroissement de l'enthalpie libre du système. Ceci entraînerait des effets énergétiquement défavorables. D'autre part, toute augmentation de volume du germe supérieure à la taille critique engendre une diminution de l'enthalpie libre du système et rend sa présence stable. Autrement dit, seules les germes dont le rayon est supérieur au rayon critique  $r^*$  seront stables et pourront croître.

Considérons maintenant les effets possibles de différents facteurs caractérisant les phases  $\alpha$  et  $\beta$  sur les conditions de germination de la phase précipitée  $\beta$  au sein de la matrice  $\alpha$ . Afin de faciliter la germination, il est nécessaire de diminuer la taille critique des germes  $r^*$ . Selon l'équation (1.9) celle-ci dépend de trois composantes. L'enthalpie d'interface  $\gamma$  et l'énergie élastique de distorsion des réseaux  $\Delta G_e$  dépendent fortement de la cohérence des phases en question, les deux prenant des valeurs plus faibles dans le cas d'une précipitation cohérente. L'enthalpie libre spécifique volumique  $\Delta G_v$ , quant à elle, dépend de la température.

L'enthalpie libre d'une transformation de précipitation de  $\beta$  au sein de  $\alpha$  à une température  $T$  s'écrit [Bén84] :

$$\Delta G_v = G_v^\beta - G_v^\alpha = (H_\beta - H_\alpha) - T(S_\beta - S_\alpha) \quad (1.11)$$

avec :

$H_\alpha$  et  $H_\beta$  – enthalpie des phases  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement,  
 $S_\alpha$  et  $S_\beta$  – entropie des phases  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement.

Compte tenu qu'à la température d'équilibre  $T'$  (Fig. I.5) de la transformation la force motrice  $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}$  de la transformation est nulle, nous pouvons écrire :

$$\Delta S = S_\beta - S_\alpha = \frac{H_\beta - H_\alpha}{T'} \quad (1.12)$$

Tant que la température  $T$  est proche de  $T'$  la dépendance de  $\Delta S = S_\beta - S_\alpha$  et  $\Delta h = h_\beta - h_\alpha$  de la température est négligeable. En portant l'expression de  $\Delta S$  dans l'équation (1.11), nous obtiendrons :

$$\Delta G_v = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T'} = \frac{\Delta H(T' - T)}{T'} = \frac{\Delta H \cdot \Delta T}{T'} \quad (1.13)$$

avec :

$\Delta T$  – écart de la température du système par rapport à la température d'équilibre.

Enfin, en intégrant  $\Delta G_v$  dans l'équation (1.9) et en négligeant  $\Delta G_e$  nous aboutissons à la relation :

$$r^* = \frac{2\gamma \cdot T'}{\Delta H \cdot \Delta T} \quad (1.14)$$

Il s'ensuit que plus l'écart  $\Delta T$  de la température du système par rapport à la température d'équilibre est grand, plus la taille critique du germe diminue. De ce fait, la probabilité de germination s'accroît. A la température d'équilibre  $T'$  l'écart de température est nul et donc, selon l'équation (1.14), la valeur de  $r^*$  croît à l'infini et aucune germination n'est possible.

### I.1.2.3 Germination hétérogène

Selon la théorie classique de germination, des germes d'une nouvelle phase peuvent apparaître dans tout le volume de la phase initiale sous condition que celle-ci soit parfaitement homogène. En réalité, le réseau d'une solution solide est perturbé par la présence des discontinuités dans la structure cristalline, tels que les amas de défauts ponctuels, les joints de grains, les lignes de dislocations, les défauts d'empilement, les inclusions et les surfaces libres. Ces imperfections servent de sites préférentiels de germination hétérogène. La variation d'enthalpie libre liée à la formation de germes hétérogènes s'écrit :

$$\Delta G_{(\alpha \rightarrow \beta)}^{het} = -V(\Delta G_v - \Delta G_e) + A\gamma - N\Delta G_d \quad (1.15)$$

avec :

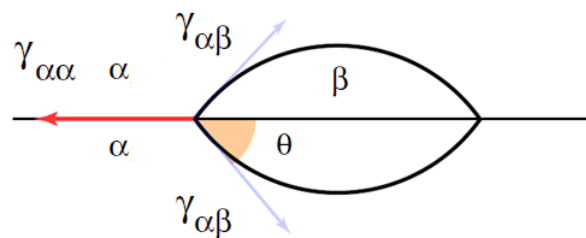
$\Delta G_d$  - énergie défaut cristallin qui sert de site de germination,

$N$  - nombre de sites de la germination hétérogène.

Ainsi, la germination hétérogène est énergétiquement favorable grâce à la diminution de la barrière d'activation de la transformation. La germination hétérogène peut se produire sur les défauts cristallins tels que les joints de grains et les lignes de dislocations.

#### I.1.2.3.a Germination hétérogène aux joints des grains

La forme optimale d'un germe créé au joint de grains, donc celle qui conduit à l'énergie d'interface minimale, est une capsule présentée sur la Fig. I.9.



**Fig. I.9** Forme optimale d'un germe créé sur un joint de grains [App].

L'enthalpie libre d'un tel germe peut s'écrire [Por09] :

$$\Delta G = -V\Delta G_V + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \quad (1.16)$$

avec :

$A_{\alpha\beta}$  et  $A_{\alpha\alpha}$  - aire de l'interface  $\alpha/\beta$  et de l'interface  $\alpha/\alpha$ , respectivement,  
 $\gamma_{\alpha\beta}$  - énergie d'interface  $\alpha/\beta$ ,  
 $\gamma_{\alpha\alpha}$  - gain énergétique lié à la disparition d'une portion du joint de grains grâce à la présence d'un précipité.

La loi de Young permet d'obtenir l'expression de l'angle de contact statique d'une particule dans un joint de grains :

$$\cos \theta = \gamma_{\alpha\alpha} / 2\gamma_{\alpha\beta} \quad (1.17)$$

Pour la même valeur de rayon critique  $r^*$ , le gain d'énergie de la précipitation hétérogène par rapport à la précipitation homogène dépend de valeurs de barrières énergétiques de deux modes de précipitation. L'équation (1.10) donne la valeur de  $\Delta G^*$  de germination homogène. Afin d'en déduire l'équation pour  $\Delta G^*$  dans le cas de germination hétérogène, il est nécessaire d'intégrer l'équation (1.9) pour  $r^*$  dans l'équation du volume d'un précipité en forme d'une capsule (Fig. I.9) :

$$V = \pi r^{*3} \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{3} \quad (1.18)$$

$$V^* = \pi \left( \frac{2\gamma}{\Delta g_V} \right)^3 \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{3} \quad (1.19)$$

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta g_V^2} \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (1.20)$$

$$\frac{\Delta G_{het}^*}{\Delta G_{hom}^*} = \frac{V_{het}^*}{V_{hom}^*} = S(\Theta) \quad (1.21)$$

Le facteur de forme du précipité  $S(\theta)$  s'écrit [Por09] :

$$S(\Theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)^2 \quad (1.22)$$

Il en résulte que le gain énergétique lié à la précipitation intergranulaire dépend de l'angle  $\theta$  donc de la forme du précipité résultant du « mouillage » entre celui-ci et la surface. Par exemple :

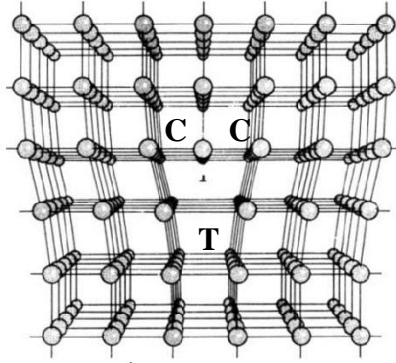
- pour  $\theta=90^\circ$   $\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^*$ ,
- pour  $\theta=45^\circ$   $\Delta G_{het}^* \cong 0.1\Delta G_{hom}^*$ ,
- pour  $\theta=10^\circ$   $\Delta G_{het}^* \cong 3*10^{-4} \Delta G_{hom}^*$ .

Dans le cas d'un précipité sphérique le gain d'énergie est nul puisque  $\cos 90^\circ=0$ . La forme optimale d'un précipité à un joint de grains est une capsule aplatie. Il peut arriver qu'une des faces d'un germe soit cohérente avec l'un des grains. Ceci conduira à une diminution de l'énergie d'interface  $\gamma_{\alpha\beta}$ .

Outre le facteur thermodynamique favorisant la germination hétérogène, il faut tenir compte du fait que la diffusion intergranulaire est beaucoup plus efficace que la diffusion dans le volume du grain. Ceci permet une migration plus facile des éléments ségrégués vers un nouveau germe de seconde phase et accélère la cinétique de la germination et la croissance des précipités aux joints de grains.

#### I.1.2.2.b Germination hétérogène sur les dislocations

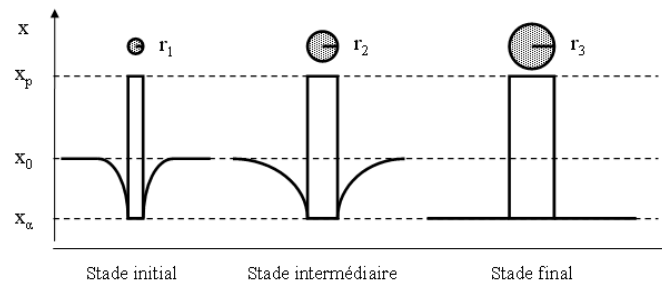
La présence des dislocations dans la structure cristalline contribue à une déformation du milieu en créant un champ de contraintes. La présence d'une dislocation de type coin dans le réseau crée une zone en compression au-dessus de la ligne de dislocation et une zone en traction en-dessous du défaut (Fig. I.10). La diminution de l'enthalpie libre dans le cas d'une germination sur des lignes des dislocations consiste à réduire l'énergie élastique de distorsion des réseaux. La germination d'une phase cohérente dont le volume est plus important que celui de la matrice sera favorable dans la région en traction et inversement dans le cas de compression. D'autre part, la composition d'une solution solide peut être localement modifiée au voisinage des dislocations. Si la mobilité des atomes est suffisante, le champ de contraintes autour d'une dislocation provoque la migration des atomes et des lacunes. Des interstitiels auront tendance à ségréger dans la région en traction. Leur ségrégation sur les lignes de dislocations est connue sous le nom des *atmosphères de Cottrell* [Bén84]. En ce qui concerne les atomes de substitution, ils peuvent ségréger soit dans la région en compression si leur rayon ionique est inférieur au rayon ionique d'atomes de la matrice soit dans la région en traction dans le cas contraire.



**Fig. I.10** Dislocation coin : *C* – zone en compression, *T* – zone en traction.

### 1.1.2.3 Croissance

L'apparition d'une phase secondaire riche en soluté au sein de la phase mère engendre un gradient de composition chimique à l'interface entre cette nouvelle phase et la matrice. Au début de la croissance d'un précipité et tant que sa taille est très faible, la précipitation est gérée par le transfert du soluté vers le précipité. La Fig. I.11 montre la distribution du soluté lors de la croissance d'un précipité sphérique régi par diffusion du soluté dans la matrice sursaturée. Durant les stades initial et intermédiaire, la concentration en soluté dans la matrice n'est pas homogène dû à l'appel du soluté vers le précipité. Dès que la précipitation est achevée, la concentration en soluté dans la matrice s'homogénéise pour devenir uniforme et prendre la valeur correspondant à l'état d'équilibre  $X_\alpha$ .



**Fig. I.11** Croissance d'un précipité de forme sphérique.  $x_0$  - concentration initiale en soluté dans la matrice,  $x_p$  - concentration en soluté dans le précipité,  $x_\alpha$  - concentration en soluté dans la matrice à l'état d'équilibre

[Ben84].

La vitesse de croissance des précipités dans une solution sursaturée dépend de la diffusion du soluté vers le précipité. La croissance d'un précipité sphérique de rayon  $r$  suit la loi parabolique [Zen49] :

$$r = \sqrt{2Dt} \frac{x_0 - x_a}{x_p - x_a} \quad (1.23)$$

avec :

$x_0$  - concentration initiale en soluté dans la matrice,

$x_p$  - concentration en soluté dans le précipité,

$x_a$  - concentration en soluté dans la matrice à l'état d'équilibre.

Zener [Zen49] a proposé cette expression pour les systèmes binaires en assumant que la concentration en soluté à l'interface matrice/précipité correspond à l'état d'équilibre et que la sursaturation est faible. Cette loi s'applique à d'autres cas de précipitation, quelle que soit la forme des précipités. En particulier, dans ce régime de croissance, l'augmentation de volume des aiguilles ou d'épaisseur des plaquettes sera proportionnelle à la quantité  $\sqrt{2Dt}$ .

#### 1.1.2.4 Coalescence

Lorsque la fraction de précipitation a atteint sa valeur d'équilibre et la sursaturation en soluté est devenue nulle, la seule force motrice pour l'évolution de la microstructure reste la diminution de l'énergie d'interface entre la matrice et la nouvelle phase. En effet, les particules dont le ratio « surface/volume » est fort, vont se dissoudre au profit de celles pour lesquelles ce ratio est petit. Le nombre de particules diminuera, mais leur fraction volumique restera constante puisqu'elle est définie par les conditions d'équilibre thermodynamique. Ainsi, la forme des précipités changera, ils vont subir une globulisation et au fur et à mesure, perdront leur cohérence avec la matrice. Ce processus est appelé *la coalescence*.

La théorie SLW, développée simultanément par Lifshitz et Slyozov et par Wagner, permet de prédire l'augmentation du rayon de précipité selon l'équation [Wag05] :

$$r^3(t) - r_0^3(t) = \frac{8}{9} \frac{DV_\beta c_\alpha^e \gamma_{\alpha\beta}}{RT} t \quad (1.24)$$

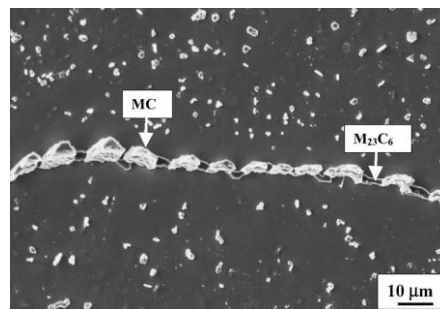
avec :

- $r(t)$  - rayon moyen,
- $r_0(t)$  - rayon moyen initial,
- $D$  - coefficient de diffusion de soluté dans la matrice,
- $V_\beta$  - volume molaire de la phase  $\beta$ ,
- $c_\alpha^e$  - composition d'équilibre de la phase  $\alpha$ ,
- $\gamma_{\alpha\beta}$  - énergie d'interface  $\alpha/\beta$ ,
- $R$  - constante universelle des gaz parfaits,
- $T$  - température,
- $t$  - temps.



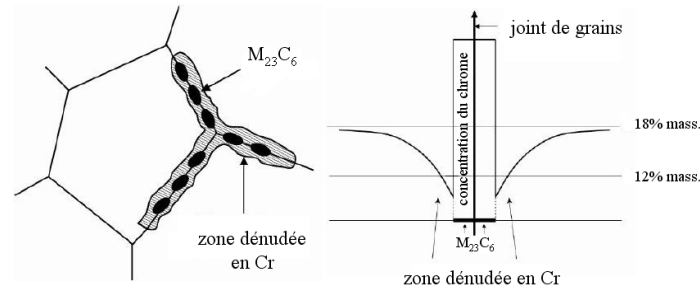
### 1.1.2.5 Zones dénudées

Les défauts cristallins tels que les joints de grains ou d'autres interfaces incohérentes peuvent constituer des sites de précipitation hétérogène. La précipitation à un joint de grains engendre le drainage du soluté de la matrice vers le défaut. En conséquence, les zones adjacentes au joint de grains s'appauvrissent en soluté de telle sorte que de part et d'autre de l'interface, des bandes dépourvues de précipités peuvent être observées. La Fig. I.12 présente un exemple des zones dénudées à proximité d'un joint de grains dans un acier 20Cr32NiNb à forte teneur en chrome, ayant subi un vieillissement à 760°C durant 35000 h. Dans le cas des alliages de type HP, la précipitation des carbures de chrome sur les interfaces interdendritiques lors de la solidification consomme le chrome dans ces endroits. Il en résulte un gradient de concentration en chrome à travers une cellule dendritique. Kaya et al. [Kay02] ont constaté un abaissement local en chrome de quelques pourcents massiques à proximité des carbures de chrome dans un alliage HK. Au cours du temps lors d'un vieillissement ce gradient disparaît et la concentration en chrome dans la matrice s'équilibre. Ratanamahasukul et al. [Rat04] rapportent un manque des précipités secondaires dû à une faible teneur en chrome à proximité des anciens carbures de chrome.



**Fig. I.12** Zones dénudées de part et d'autre d'un joint de grains ayant servi de site de précipitation, 760°C 35000h. Acier 20Cr32NiNb. Imagerie MEB [Che04].

Le mécanisme de développement des zones dénudées est à l'origine d'un cas classique bien connu : il s'agit de la sensibilisation des aciers inoxydables. La bonne résistance à la corrosion de ces matériaux est conditionnée par une teneur en chrome élevée, supérieure à 13%. Or, une précipitation du  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  le long des joints de grains peut diminuer considérablement cette teneur. Si celle-ci est inférieure à la teneur exigée, la tenue à la corrosion des joints de grains devient insuffisante (Fig. I.13). Le phénomène de précipitation hétérogène du  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  peut donc déclencher une corrosion intergranulaire.



**Fig. I.13** Formation des zones dénudées en chrome dans des aciers inoxydables, suite à la précipitation du  $M_{23}C_6$  sur les joints de grains [Sou].

## I.2 Alliages résistants à de hautes températures

Après avoir rappelé les notions de base de mécanismes de fluage et de théorie classique de germination, la présentation des alliages HP pour des applications à haute température va être effectuée. Dans un premier temps nous présenterons brièvement leurs applications. Ensuite, nous discuterons des éléments de leur microstructure.

Les alliages HP sont les alliages austénitiques à base de fer. La lettre 'H' désigne les alliages résistants à de hautes températures (en anglais : *Heat Resistant*) et 'P' la teneur en nickel puisqu'il existe toute une gamme de ces alliages, s'étendant de HA à HX dont la teneur en nickel varie progressivement [Ste04]. La composition de base consiste en fer, nickel et chrome en proportion 38 – 36 – 26 pourcents massiques environ auxquels s'ajoute le carbone présent en quantité comprise entre 0.35 – 0.75% massiques [Ste04]. Les alliages de type HP sont utilisés dans l'industrie pétrochimique pour la fabrication de tubes de reformage.

### I.2.1 Conditions de service des tubes de reformage

Les tubes de reformage en acier fortement allié sont fabriqués par coulée centrifuge, une méthode permettant d'obtenir la microstructure spécifique assurant une bonne tenue au fluage. Les grains de type colonnaire sont alors orientés dans le sens radial de manière à limiter la fraction de joints de grains perpendiculaires à l'axe des contraintes appliquées. La vitesse de refroidissement lors de la mise en forme d'un tube est très élevée, il en résulte une microstructure initiale des tubes éloignée de son état d'équilibre. Bien évidemment, en conditions de service, à température élevée, cette microstructure sera soumise à des transformations qui l'approcheront de son état d'équilibre.

La principale méthode de production d'hydrogène, appelée le *vaporeformage*, consiste en le craquage des hydrocarbures à la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur. Le méthane  $CH_4$  constitue la matière première qui est utilisée le plus souvent grâce au rapport H/C très important.

La production de l'hydrogène nécessite que deux réactions surviennent. La première réaction décrit le vaporeformage proprement dit :



Cette réaction étant endothermique, elle nécessite un apport d'énergie. La deuxième réaction, légèrement exothermique, consiste en la conversion du monoxyde de carbone :



Le bilan de deux réactions est le suivant [Gir12] :



Le processus mène à l'obtention d'un mélange de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.

La fabrication du gaz s'effectue sous pression de 10 MPa en présence d'un catalyseur de nickel contenu dans des tubes chauffés extérieurement par radiation, autrement dit dans des fours tubulaires. Les diamètres intérieurs des tubes communément utilisés vont de 80 à 130 mm, leurs épaisseurs de 10 à 25 mm et les longueurs de 10 à 15 m. La répartition de températures n'est pas homogène le long du tube : celle-ci fluctue de 700°C dans la partie haute à 1000°C dans la partie basse du tube. À l'intérieur, le tube contient un mélange de CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> et à l'extérieur, il est exposé aux produits de combustion oxydants [Gir12]. Les tubes portant le catalyseur sont disposés verticalement, la circulation du fluide réactionnel s'effectue du haut vers le bas. Ces conditions de service sont à l'origine d'un état de contraintes complexes auquel le tube est soumis. Dans les conditions normales d'utilisation la durée de vie escomptée des tubes est d'environ onze ans. Cependant, la rupture des tubes survient parfois après des périodes de service beaucoup plus courtes. L'endommagement est dû principalement au développement de fissures dans la partie basse des tubes dans le sens longitudinal [Gon99] (Fig. I.14). Swaminathan et al. [Swa08] ont examiné les tubes rompus mettant en évidence une déformation à la rupture atteignant quelques pourcents. En effet, les conditions de service favorisant le fluage et l'instabilité de la microstructure sont responsables du raccourcissement de vie des tubes.



Fig. I.14 Fissures longitudinales dans les tubes de vaporereformage [Gar11]

### I.2.2 Composition chimique des alliages HP

Le Tableau I.1 présente la composition chimique générale de ces alliages. Parmi ces éléments, le chrome, le silicium, le titane, le niobium et le molybdène sont alphagènes et le nickel, le carbone et le manganèse sont gammagènes. Une teneur élevée en nickel permet, dans le système Fe-Ni-Cr, de stabiliser la structure austénitique dans toute la gamme de températures de service. De plus, dans un système avec une concentration en nickel aussi élevée, l'intermétallique fragile  $\sigma$  (Fe, Ni, Cr, Mo) n'est plus susceptible d'apparaître [Ste04].

	Fe	Ni	Cr	C	Mn	Si	P	S	Mo
<b>min</b>	33,00	33,00	24,00	0,35					
<b>max</b>	37,00	37,00	28,00	0,75	2,00	2,00	0,04	0,04	0,50

Tableau I.1 Composition chimique des alliages HP, % massiques [Ste04]

Le chrome assure la résistance à la corrosion. Il protège le matériau contre l'oxydation et la carburisation [Kay02]. Réagissant avec l'oxygène, il contribue à la création sur la surface de l'alliage d'un film d'oxyde  $Cr_2O_3$  très fin et inerte [Joo07]. Cependant, en conséquence, des zones appauvries en chrome du côté des parois intérieures et extérieures du tube d'épaisseur approximative de  $200\mu m$  sont observées [Voi09].

Le carbone permet la précipitation des carbures primaires lors de la solidification du matériau et secondaires au cours du vieillissement. Les premiers sont de type intergranulaire, les seconds de type intragranulaire ou, parfois, intergranulaire.

Le manganèse, comme le nickel, est l'un des éléments stabilisant l'austénite. Dans certains alliages, il remplace partiellement le nickel en réduisant le coût du matériau, cependant cette substitution se fait au détriment de la résistance à la corrosion [Sou01].

Le silicium augmente la résistance à la carburisation [Ken03]. D'autre part le silicium est le composant du siliciure  $Ni_{16}Nb_6Si_7$ , appelée la phase G. L'influence de cette phase sur

les propriétés mécaniques d'alliages reste un sujet à controverse, cependant de nombreuses études lui attribuent un rôle nocif.

Le molybdène durcit la solution solide et facilite la précipitation des carbures. D'autre part, sa présence favorise la précipitation des intermétalliques fragiles tels que la phase  $\sigma$  et la phase de Laves  $Fe_2Mo$  lors du service [Ste5].

Modifiés dans une grande mesure, les alliages HP peuvent contenir d'autres éléments, parmi eux les éléments fort carburigènes tels que le niobium, le titane et le vanadium ([Bar91], [Soa92], [Alm03]). Le niobium et le titane sont connus pour leur grande affinité envers le carbone. En tant que des microadditions (typiquement inférieures à 1%), ils fixent le carbone sous forme de carbures NbC ou (Nb,Ti)C. L'addition de niobium modifie la microstructure de l'alliage dès l'étape de la solidification car les carbures de niobium solidifient avant les carbures de chrome en consommant une part de carbone disponible dans l'alliage. De ce fait, le niobium modifie fortement la microstructure de l'alliage puisqu'il limite la précipitation des carbures de chrome [Sou01].

La nouvelle tendance dans le développement des alliages HP consiste en l'addition des éléments de terres rares. L'yttrium, en tant que microaddition, augmente leur résistance au fluage en fragmentant le réseau de carbures de chrome. En effet, les carbures d'yttrium solidifiant à des températures plus élevées que les carbures de chrome, fournissent des sites de germination pour la germination hétérogène ([Nun06], [Nun07]).

### **I.2.3 Phases secondaires présentes**

Après la mise en forme des tubes par coulée centrifuge impliquant un refroidissement très rapide, la solution solide est sursaturée en des éléments d'alliage. Au cours de service dans la gamme de températures s'étendant de 700 à 1000°C, la microstructure approche son état d'équilibre. Son évolution comprend la décomposition de la matrice métastable par des phénomènes de précipitation secondaire et des transformations des carbures primaires. Compte tenu de la complexité de composition chimique et des conditions de service favorisant la diffusion, plusieurs phases secondaires sont susceptibles d'apparaître dans la microstructure des alliages de type HP. En effet, la microstructure initiale constituée de la matrice et des carbures primaires de chrome et de niobium devient très complexe au cours de l'exposition de l'alliage à de hautes températures. Les phases le plus souvent observées sont décrites dans ce qui suit et résumées dans le Tableau I.2. Dans les carbures dénommés MC,  $M_7C_3$  et  $M_{23}C_6$  la lettre M désigne l'ensemble d'atomes métalliques présents dans ces phases.

**M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>**

Le carbure de type M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> est principalement un carbure de chrome. Cependant, il peut contenir de petites quantités de fer et de nickel [Sao92]. Il précipite dans les alliages HP aux joints de grains et sur les interfaces interdendritiques lors de la solidification rapide en tant que carbure primaire. Cependant, cette phase n'est pas stable en conditions de service des tubes : au cours du vieillissement, elle se transforme en M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

**M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>**

Le carbure M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> précipite dans les alliages HP en conditions de service en tant que phase secondaire ([Soa92], [Iba93], [Rod00], [Shi08], [Lai08], [Voi09], [Buc12]). Sa précipitation se produit sur des défauts cristallins tels que les joints de macles mais aussi sur les lignes de dislocations. Elle contribue à l'augmentation de la tenue au fluage de l'alliage en empêchant le mouvement des dislocations et en limitant la coalescence des carbures primaires de chrome [Rib02]. L'austénite et le carbure M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> possédant la structure de type cfc, le M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> précipite dans la matrice austénitique dans un rapport d'orientation défini (Tableau I.2). Grace à une bonne correspondance atomique suivant les plans de type {111} et {110}, les carbures secondaires de M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> sont semi-cohérents avec l'austénite.

**MC**

Le carbure de type MC précipite dans les aciers HP stabilisés par l'addition de niobium et titane sous forme de NbC et plus rarement, de TiC. Les sites de précipitation sont nombreux : les dislocations, les fautes d'empilement, les joints de macle et les joints de grains. Dans toute la gamme de température l'enthalpie de formation du NbC est plus faible que l'enthalpie de formation du M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (Fig. I.15). En effet, le carbure de type NbC précipite en premier dans l'austénite lors de la solidification [Shi08].

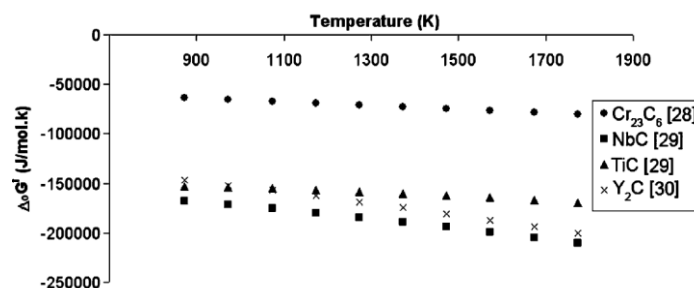
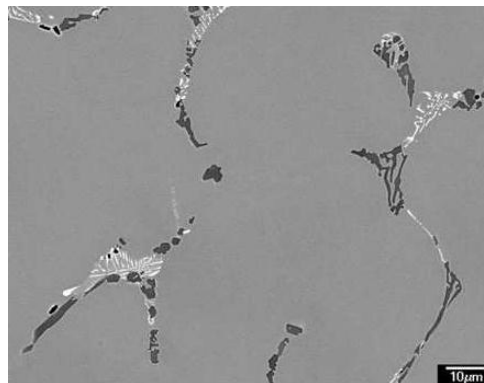


Fig. I.15 Enthalpie libre de formation des carbures [Nun05].

Il a été montré [Kir02] que la présence de niobium dans les alliages HP améliore leur durée de vie en retardant la rupture : pour cet effet la quantité optimale de niobium, dans le cas des alliages HP, se situe entre 0.8 et 1% massiques. Si l'alliage contient également le titane, ce carbure va précipiter sous forme (Nb,Ti)C [Alm03]. Piekarski [Pie01] a étudié l'évolution microstructurale des alliages contenant 30% massiques de nickel et 18 % massiques de chrome modifiés par l'ajout de Nb / Ti ou Nb + Ti. L'auteur a constaté qu'après un vieillissement à 900°C durant 300 h l'alliage contenant 1.75% massiques de niobium et 0.83% de titane a été privé de la précipitation secondaire, le carbone étant consommé entièrement par la précipitation primaire. Cependant, l'auteur ne donne aucune information concernant la précipitation des carbures primaires de chrome et leur rôle lors du vieillissement.

Le carbure NbC remplace partiellement les carbures primaires de chrome. La fraction volumique de NbC ne dépasse pas typiquement 1%, la quantité de niobium étant faible dans ces alliages. Le carbure de niobium apparaît sous forme de fines lamelles, sa morphologie ressemble à l'écriture chinoise. Il est beaucoup plus fin que les carbures primaires de chrome de type  $M_7C_3$  ou  $M_{23}C_6$  (Fig. I.16). Par conséquent, la précipitation du NbC procure l'affinement de la microstructure, le réseau de carbures primaires étant plus fragmenté ([Wen85], [Bar91], [Sao92]). L'effet de la fragmentation est proportionnel à la quantité de niobium. Les carbures de type NbC sont plus stables dans la gamme de températures de service que les carbures de chrome ([Sao92], [Alm03]).



**Fig. I.16** Réseau de carbures primaires dans un alliage de type HP : en contraste des électrons rétrodiffusés, les carbures de niobium apparaissent en blanc et les carbures de chrome apparaissent en noir. Imagerie MEB [Buc12].

Le carbure NbC peut également précipiter dans la matrice austénitique lors du service en procurant au matériau une augmentation de sa tenue au fluage, puisqu'il constitue un

obstacle efficace au mouvement des dislocations [Eco87]. Après de longues périodes de service, il est le seul carbure procurant au matériau sa tenue au fluage : en effet, le  $M_{23}C_6$  coalesce facilement et sa taille trop importante lui fait perdre ses propriétés durcissantes [Pen10].

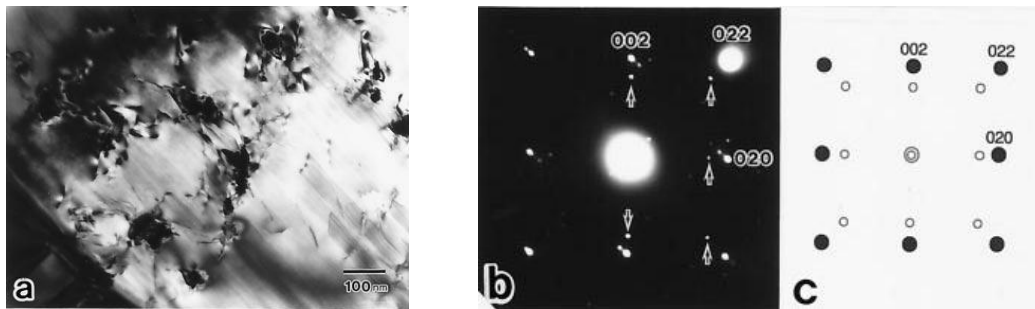
La précipitation du NbC dans l'austénite n'est que peu étudiée. Ibanez et al. [Iba93] reportent une fine précipitation du NbC sous forme de cubes, de quelques dizaines de nanomètres dans un alliage de type HP, après un vieillissement à 900°C durant 1000 h. Cette précipitation se produit sur des lignes de dislocations et sur des fautes d'empilement : le choix de ce mode de germination vient très probablement des conditions de diffusion de niobium. L'énergie d'activation de la diffusion de cet élément de substitution sur des dislocations est plus basse que dans le volume du matériau [Pen10].

Kajiwara et al. Wen-Tai et al. [Wen85] montrent que la précipitation secondaire du NbC est beaucoup plus résistante à la coalescence durant le vieillissement que la précipitation du  $M_{23}C_6$ . Les précipités du NbC ne dépassent pas 100 nm ; de plus, la présence de titane augmente la stabilité de la phase précipitée. Kajiwara et al. [Kaj01] ont étudié une fine précipitation du NbC secondaire dans l'austénite dans un alliage à mémoire de forme à base de nickel. La Fig. I.17 présente la précipitation du NbC entourée de dislocations dans l'austénite après un traitement thermique à 800°C durant 2 h. Des tâches de diffraction de forte intensité proviennent de l'austénite. Les flèches sur le diagramme de diffraction (Fig. I.17 b.) indiquent les tâches provenant du NbC. Selon les auteurs, les autres tâches de diffraction proviennent de la phase martensitique qui probablement a été créée lors de la préparation des lames minces et ne présentent donc pas d'intérêt pour l'analyse effectuée. La Fig. I.17 c. présente le schéma de diffraction électronique du NbC dans l'austénite. Les précipités croissent dans la relation « cube en cube » avec la matrice :

$$(001) \gamma \parallel (001) \text{NbC} \text{ et } [100] \gamma \parallel [100] \text{NbC}$$

Notons que le paramètre de maille du NbC et celui de l'austénite valent 0.447 nm et 0.3604 nm respectivement. Il en résulte un désaccord paramétrique non négligeable entre les deux phases.

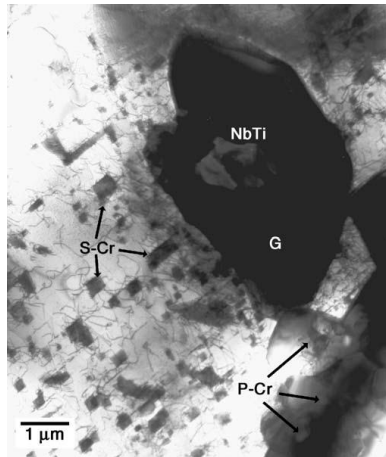




**Fig. I.17** Etat de précipitation dans un alliage à base de nickel : **a.** précipités du NbC dans l'austénite ; AZ [100], **b.** diagramme de diffraction, **c.** présentation schématique de la diffraction de l'austénite et du NbC [Kaj01].

### Phase G

La phase G susceptible de précipiter dans le système étudié est un siliciure connu sous la forme de  $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ . Ecob et al. [Eco87] l'ont reportée dans l'austénite comme une phase incohérente [Eco87] tandis que Chen et al. [Che04] ont suggéré un certain rapport d'orientation entre la phase G et l'austénite (Tableau I.2). La formation de la phase G est due à l'instabilité du carbure NbC au cours du vieillissement, la phase G ne pouvant pas précipiter directement de la solution solide [Eco87]. En conséquence, il semblerait que c'est le précipité du NbC qui se transforme en la phase G *in situ* et cette dernière garde la morphologie du carbure [Soa92]. Fig. I.18 montre une particule de carbure primaire de niobium et titane entourée de la phase G, le carbure primaire n'étant pas entièrement transformé. Le même phénomène a été observé par Chen et al. [Che04]. Notons aussi que la phase G ne dissout pas le titane : sa présence dans le carbure NbC inhibe donc la transformation. De plus, l'addition du Nb et du Ti contribue à la fragmentation du réseau de carbures primaires [Alm03]. En conséquence, l'addition du niobium et du titane peut procurer une modification plus bénéfique que l'addition de niobium seul [Rib02]. Le silicium, quant à lui, accélère la cinétique de la transformation des carbures NbC : de ce fait, sa teneur optimale se situe entre 1.3 et 1.6% massiques [Iba93].



**Fig. I.18** Microstructure d'un alliage vieilli HPNbTi. Le carbure de type  $(Nb,Ti)C$  est entouré de la phase G.  
Imagerie MET [Alm03]

La transformation du carbure de niobium peut provoquer une nouvelle précipitation de carbure de chrome, le carbone étant rejeté du NbC lors de sa transformation en la phase G ([Bar91], [Soa92]). D'autre part, l'instabilité du NbC peut être associée à la précipitation de la phase  $\sigma$ . En conditions homogènes, la phase  $\sigma$  n'est pas susceptible d'apparaître dans le système dû à une forte teneur en nickel dans les alliages HP, ce qui stabilise la phase austénitique. Cependant, la phase G contenant une concentration forte en nickel, sa précipitation engendrerait l'appauvrissement de l'austénite en cet élément autour des particules de G, ce qui, pourrait au final, rendre la matrice instable [Lai04].

Le diagramme TTT présenté sur la Fig. I.19 regroupe les résultats d'Ibanez et al. [Iba93] et Soares et al. [Soa92] de vieillissement de trois alliages de type HP. Le nez de transformation de NbC en la phase G se situe vers 960°C. La cinétique de transformation s'accroît avec la teneur en silicium dans l'alliage. Ce phénomène est en accord avec les observations d'Ecob et al. [Eco87] qui ont étudié l'instabilité du NbC dans un alliage austénitique de type 20%Cr25Ni0.02%C0.6%Nb. Les auteurs expliquent que la facilité de transformation  $NbC \rightarrow G$  est due à la ségrégation du silicium et de l'oxygène à proximité de particules du NbC.

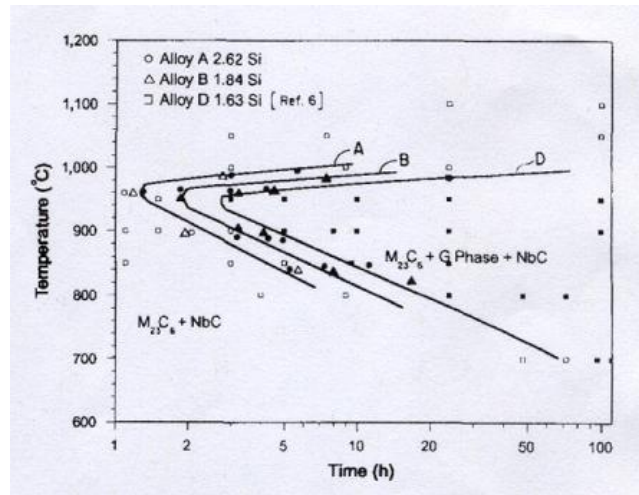


Fig. I.19 Diagramme TTT de trois alliages de type HP [Iba93].

### Phase Z

La phase Z, de composition  $CrNbN$ , est un nitrure qui peut apparaître dans les alliages pour des applications à haute température, après de longues périodes de vieillissement [Shi10]. Sourmail et al. [Sou05] ont rapporté la présence de la phase Z sur des lignes de dislocations (Fig. I.20) suite à un vieillissement à  $750^\circ C$  durant 200 heures d'un acier NF709. Selon certains auteurs, cette phase précipite au détriment du MX ( $M=Nb$ ,  $X=N$ ,  $C$ ) [Shi10], [Sou05]. La phase Z semble plus résistante à la coalescence que le MX [Ha12].

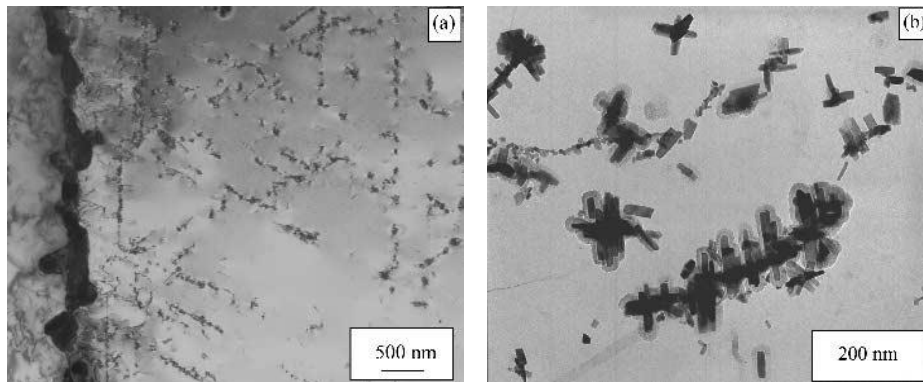


Fig. I.20 Précipitation de la phase Z sur des lignes de dislocations dans un acier NF709 vieilli à  $750^\circ C$  durant 200 heures. Imagerie MET [Sou05].

Phase	Composition chimique	Structure	Relation d'orientation avec la matrice	Référence
$M_7C_3$	M=Cr, Fe, Ni	-	-	[Bar91]
	-	Hex. a=0,453nm, c=1,401nm	-	[Che04]
	-	Orth. a=0,453nm, b=0,699nm, c=1,221nm	-	[Lai08]
$M_{23}C_6$	-	-	$\{100\} M_{23}C_6 \parallel \{100\} \gamma$ $\langle 100 \rangle M_{23}C_6 \parallel \langle 100 \rangle \gamma$	[Bec67]
	-	-	$(001) M_{23}C_6 \parallel (001) \gamma$ $[100] M_{23}C_6 \parallel [100] \gamma$	[Ter80]
	M=Cr, Fe, Ni	cfc	$[110] M_{23}C_6 \parallel [110] \gamma$	[Iba93], [Soa92], [Alm03]
	M=Cr, Ni, Mo, Fe	cfc	$(100) M_{23}C_6 \parallel (100) \gamma$ $[010] M_{23}C_6 \parallel [010] \gamma$	[Sou01]
	-	cfc, a=1,05nm	-	[Ken03]
	-	cfc, a=1,111nm	-	[Alm03]
	M=Cr, Ni, Fe, Nb	cfc, a=1,056nm	$[100] M_{23}C_6 \parallel [100] \gamma$	[Che04]
	M=Cr, Fe, Ni	-	$[100] M_{23}C_6 \parallel [100] \gamma$ $(200) M_{23}C_6 \parallel (200) \gamma$	[Joo07]
-	cfc, a=1,064nm	-	[Lai08]	
MC	M=Nb	cfc, a=0,44nm	$(100) MC \parallel (100) \gamma$ $[100] MC \parallel [110] \gamma$	[Wen85] [Buc12]
	M=Nb	cfc, a=0,447nm	-	[Sou01]
	M=Nb	cfc, a=0,411nm	-	[Alm03]
	M=Nb, Ni, Fe, Nb	cfc, a=0,44nm	-	[Che04]
	M=Ti	cfc, a=0,433nm	-	[Sou01]
	M=Ti	cfc, a=0,435nm	-	[Sou01]
	M=Nb, Ti	cfc, a=0,437nm	-	[Alm03]
G phase	$A_{16}B_6C_7$ A=Ni, B=Nb C=Si	cfc, a=1,12nm	-	[Eco87], [Alm03]
	-	cfc, a=1,13nm	-	[Iba93]
	Ni, Nb, Si, Fe, Cr	cfc, a=1,13nm	-	[Soa92]
	$Nb_6(Ni,Fe)_6(Si,Cr)_7$	cfc, a=1,05nm	$[011] G \parallel [011] \gamma$ $[1-11] G \parallel [-1-11] \gamma$	[Che04]
MN	M=Nb	cfc, a=0,439nm	-	[Sou01]
	M=Ti	cfc, a=0,424nm	-	[Sou01]
Z	CrNbN	téragonale, a=0.3037, c=0.454nm	-	[Ha12]
austénite	-	cfc, a=0,359nm	-	[Alm03]

Tableau I.2 Phases susceptibles d'apparaître dans les alliages HP.

### I.2.4 Evolution microstructurale des alliages HP au cours du service

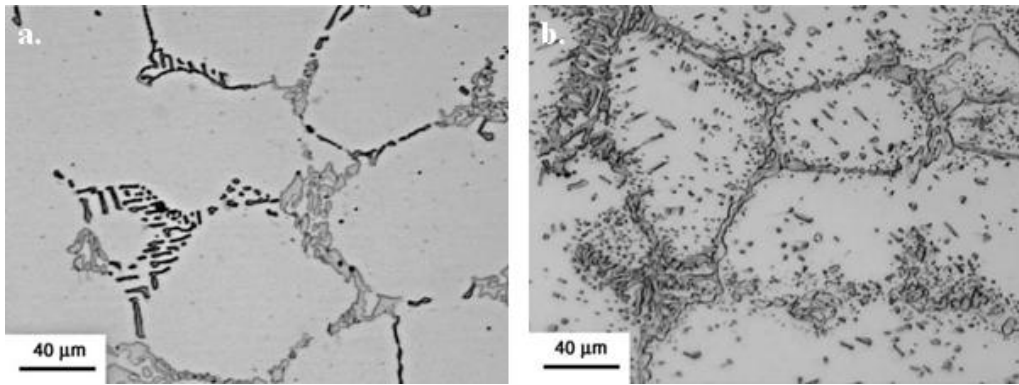
Dans les alliages que nous avons étudiés, la microstructure initiale des tubes consiste en une matrice entièrement austénitique et en deux types de carbures primaires : de type MC riche en niobium et de type  $M_7C_3$  riche en chrome ([Bar91], [Iba93], [Sao92], [Joo07], [Lai08]). La teneur en carbone dans l'austénite étant très faible, la précipitation secondaire des carbures dispersés dans la matrice ne peut pas se produire. Cependant, en conditions de service, l'instabilité de la microstructure initiale procure l'apparition de deux sources de carbone :

- majoritaire : elle vient de la transformation  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ ,
- minoritaire : dissolution de NbC au profit de phase G.

Lors du vieillissement en service des tubes plusieurs types de transformations de phases peuvent intervenir, ces évolutions auront un rôle plus ou moins significatif sur la tenue en fluage. Par exemple, due à l'instabilité de la microstructure coulée, une fine précipitation secondaire dans la matrice austénitique se produit dès les premières heures de service en conditions de température élevée. Ces fins précipités, bénéfiques pour le comportement en fluage puisqu'ils bloquent le mouvement des dislocations, subiront au fur et à mesure la coalescence. Après des vieillissements très longs, à l'approche de la fin de vie des matériaux, une coalescence significative vient de nouveau modifier la structure. La dissolution des précipités secondaires conduit au grossissement des anciens carbures primaires. Désormais, la microstructure du tube se retrouvera dans son état proche de l'équilibre, en perdant sur sa résistance au fluage.

#### I.2.4.1 Transformation $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$

A l'état coulé aucune précipitation intragranulaire n'est observée dans la microstructure de l'alliage (Fig. I.21 a.), le carbone contenu dans l'alliage étant fixé presque complètement dans les carbures primaires. D'autre part la matrice est riche en éléments d'alliage. Du fait de l'instabilité du carbure  $M_7C_3$  à des températures de service (700-1000°C), il se transforme en  $M_{23}C_6$  ; cette transformation a été observée par de nombreux auteurs ([Wen85], [Iba93], [Soa92], [Joo07], [Lai08], [Shi08], [Voi09]).



**Fig. I.21** Microstructure d'un alliage HPNb. **a.** à l'état coulé, **b.** à l'état vieilli à 900°C pendant 1000 h [Alm03]

Cette transformation libère du carbone car le carbure de  $M_{23}C_6$  en est moins riche que le  $M_7C_3$ . Il en résulte une fine précipitation dans le volume de grains qui se produit au fur et à mesure de l'arrivée de carbone disponible. Cependant, même après 1000 h à 900°C, cette précipitation reste fortement hétérogène (Fig. I.21 b.).

#### I.2.4.2 Instabilité du carbure NbC

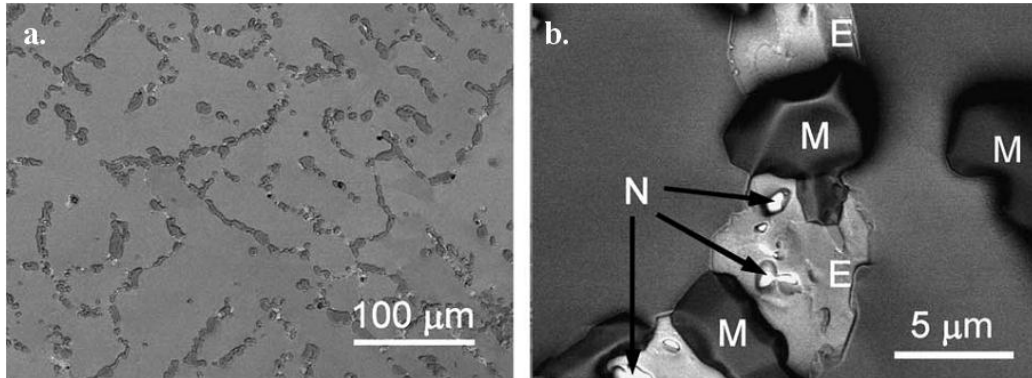
Les carbures de type NbC sont beaucoup plus stables à la température de service que les carbures primaires de chrome. Cependant, le risque de leur présence est lié à leur rôle dans la formation de la phase G. Certains auteurs signalent l'instabilité du carbure NbC due à des traitements à 900 et 1000°C durant 1000 h ([Iba93], [Soa92], [Rib02]).

#### I.2.4.3 Etat d'équilibre de la microstructure

La microstructure des tubes, initialement métastable, évolue tout au long de service en s'approchant de son état d'équilibre. L'évolution comprend la transformation des phases présentes à l'état coulé, la précipitation secondaire en résultante et sa coalescence. Le May et al. [May95] ont décrit ces étapes de l'évolution microstructurale des alliages utilisés pour la fabrication des tubes de reformage en fonction de la température. Cependant, tous les phénomènes mentionnés peuvent avoir lieu dans toute la gamme de températures de service, c'est-à-dire entre 700 et 1000°C. Par contre, c'est la cinétique de ces transformations qui sera très fortement influencée par la température.

Kenik et al. [Ken03] ont étudié la microstructure d'un tube ayant travaillé dans les températures 927-1066°C pendant presque 12 ans sans que la rupture se produise. Cette microstructure n'est constituée que d'un réseau continu des précipités intergranulaires et interdendritiques. La précipitation secondaire qui se produit due à l'instabilité des carbures primaires pour des temps courts de vieillissement tend à disparaître vers la fin de service. En effet, à cette étape, seulement trois phases sont présentes dans l'alliage (Fig. I.22 a). La phase

M est le carbure de type  $M_{23}C_6$  riche en chrome, fer et nickel, E est une phase riche en silicium, niobium, chrome, nickel et fer étant probablement la phase G et N est le carbure de niobium. Dans l'étude de Kenik, les observations au MET ont confirmé l'absence de précipitation secondaire dans la matrice. En fin de service, les précipités secondaires tendent à disparaître à cause de la recherche du système de son minimum énergétique.



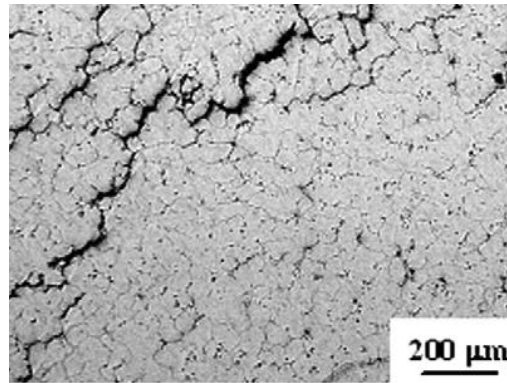
**Fig. I.22** Microstructure d'un alliage de type HP après le service dans la gamme de températures 927-1066°C durant environ 12 ans, **a.** réseau de carbures intergranulaires, **b.** phases présentes ; imagerie MEB [Ken03].

### I.2.5 Comportement en fluage

Les conditions de service de tubes telles que les températures élevées, les contraintes faibles (de l'ordre d'une dizaine de MPa) et de longues périodes de travail favorisent le fluage. Ce phénomène est responsable de l'endommagement, souvent prématuré, des tubes. Les deux mécanismes de fluage qui peuvent intervenir dans les conditions de service sont le fluage diffusion et le fluage dislocation. Les éléments de la microstructure des alliages HP tels que la taille et la morphologie de grains, le réseau de carbures primaires et la finesse et la distribution de la précipitation secondaire, jouent un rôle important en vue de leur résistance au fluage.

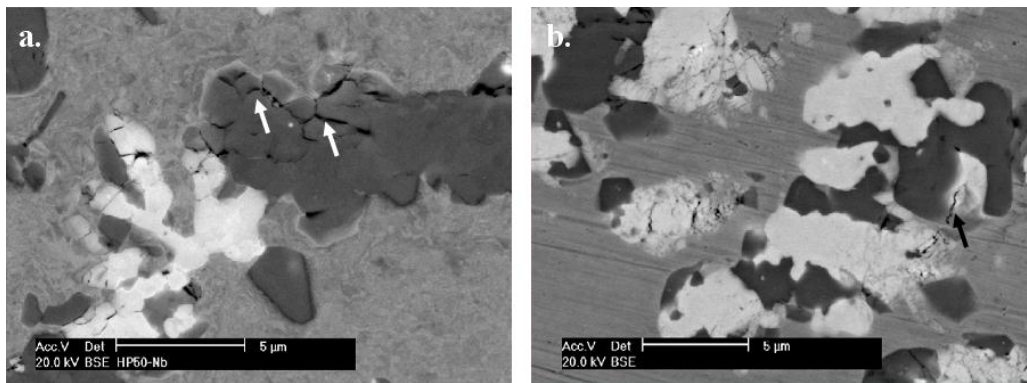
#### I.2.5.1 Développement des fissures

L'analyse des microstructures des tubes rompus permet d'établir le lien entre l'état de la microstructure et le comportement en service du matériau. La formation de fissures se fait sur de différents éléments de la microstructure ; cependant, les interfaces interdendritiques et les joints de grains, « décorés » de carbures, restent des sites majoritaires de fissuration (Fig. I.23) ([Voi09], [Swa08], [Alv10]).



**Fig. I.23** Microstructure d'un tube en acier 35Ni25Cr1NbTi, endommagé après 70,000 h ; fissure le long d'interface entre la matrice et les carbures, imagerie MEB [Swa08].

La Fig. I.24 montre la microstructure de deux alliages ayant travaillé à des températures élevées pour des périodes longues. Il est à noter que ces microstructures ne proviennent pas de tubes rompus. On y observe des phases massives, ayant subi la coalescence. De nombreuses fissures sont présentes dans le  $M_{23}C_6$  (Fig. I.24 a.) mais aussi dans la phase G (Fig. I.24 b.). La fragilisation de la phase G a été également rapportée par d'autres auteurs [Alv10]. Par contre, Ribeiro et al. [Rib02] ont montré la présence des cavités de fluage aussi bien sur les interfaces matrice/phase G que sur matrice/carbure  $M_{23}C_6$ .



**Fig. I.24** Microstructure vieillie de deux alliages : **a.** alliage HP50Nb, 105000 h de service, **b.** alliage 20-32Nb, 130000 h de service; microfissures dans le carbure (a.) et dans la phase riche en Ni, Nb, Si (b.) [Shi08].

### I.2.5.2 Essais de fluage

Voicu et al. [Voi09] ont étudié le comportement en fluage de deux alliages de type HP. La macrostructure de ces alliages à travers le tube est présentée sur la Fig. I.25. Notons que la microstructure du tube « A » est constituée en majorité de grains de type colonnaire. Cependant des grains de type équiaxe sont observés sur un tiers de l'épaisseur du tube. En revanche, la macrostructure du tube « B » est constituée exclusivement de grains colonnaires. En ce qui concerne le prélèvement des éprouvettes pour des essais mécaniques, dans les deux



cas, elles ont été découpées dans la zone de grains colonnaires. La section des éprouvettes de  $8 \text{ mm}^2$  a permis aux auteurs d'étudier un volume représentatif du matériau de la zone de grains colonnaires. Due à la méthode de prélèvement des éprouvettes lors d'un essai de fluage, la contrainte appliquée est perpendiculaire aux joints de grains. En revanche, en conditions réelles de service des tubes, la contrainte radiale issue de la circulation des gaz à l'intérieur des tubes est parallèle à la plupart de joints de grains. Malheureusement, ce sont les dimensions de tubes de reformage inférieures par rapport aux éprouvettes de fluage qui imposent cette méthode de découpe des éprouvettes.

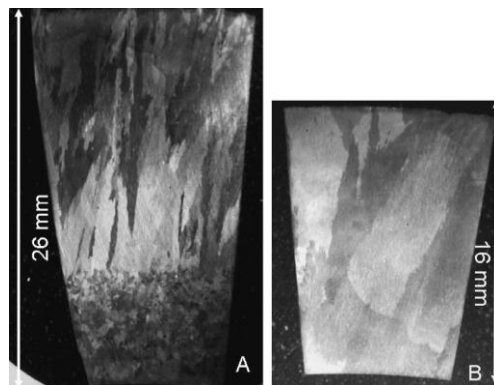
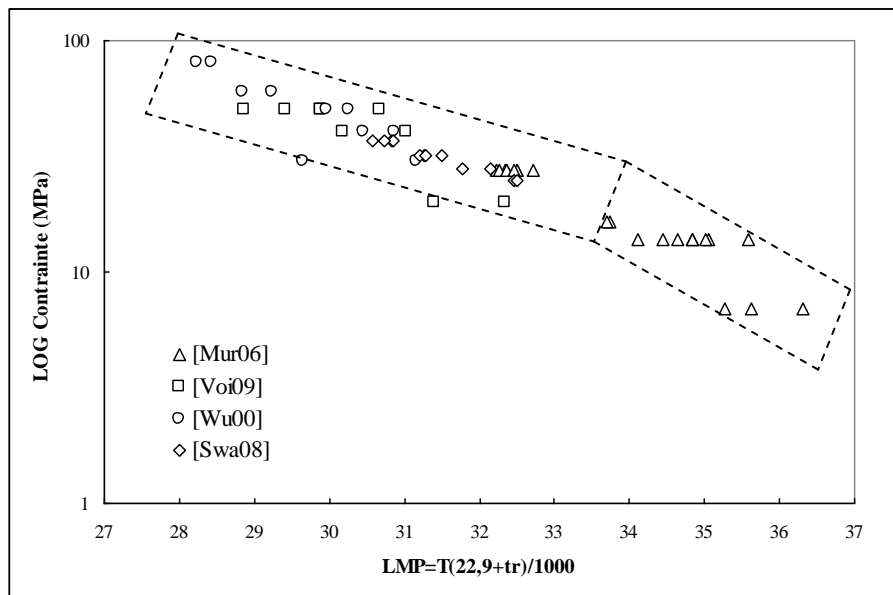


Fig. I.25 Macrostructures de deux tubes étudiés [Voi09].

Les essais de fluage ont été effectués à 980 et 1050°C sous charge de 20, 30, 40 et 50 MPa. Les auteurs ont constaté qu'en-dessous d'une contrainte de 30 MPa, le matériau montre un comportement viscoplastique tandis qu'au-dessus de cette valeur, sa déformation plastique et la localisation de la déformation sont observées. Dans les deux alliages, des fissures se sont développées suivant le réseau d'anciens carbures primaires et plus précisément, le long des interfaces matrice/carbure. En présentant les résultats de fluage sur un diagramme de type Norton, de la vitesse minimale de fluage en fonction de la charge, les auteurs ont obtenu la valeur du coefficient de Norton  $n=9$  ce qui indique que le mécanisme de fluage était le fluage dislocations. La Fig. I.26 présente les résultats des essais de fluage des alliages HP provenant de trois études. Les résultats de Voicu et al. [Voi09] sont en bon accord avec les résultats de Wu et al. [Wu00] effectués sous des contraintes élevées. Les données à faible niveau de contrainte ne sont pas nombreuses dans la littérature. Muralidharan et al. ont testé en fluage une gamme d'alliages HP sous des contraintes allant de 6.9 à 27.6MPa correspondant mieux au niveau de contraintes que les tubes de reformage subissent en service. Le regroupement des données présentées sur la Fig. I.26 en fonction du niveau de contrainte ( $\sigma > 17 \text{ MPa}$   $\sigma < 17 \text{ MPa}$ ) permet de constater un léger changement de pente. Cependant, la

quantité de données pour les alliages HP n'est pas suffisante pour déterminer le niveau de contrainte pour lequel le changement de mécanisme survient.



**Fig. I.26** Présentation des résultats de fluage des HP sur un diagramme de Larson-Miller [Mur06], [Swa08], [Voi09], [Wu00].

### I.2.5.3 Rôle de la phase G

L'influence de la phase G sur les propriétés mécaniques reste toujours un sujet à controverse. Ecob et al. [Eco87] ont constaté que lors d'un essai de fluage d'un alliage HP (20Cr25Ni0.02C0.6nb0.6Si), celui-ci subissait un adoucissement au fur et à mesure que le NbC se transformait en la phase G : cela peut suggérer que la phase G soit déformable. En ce qui concerne le NbC, il procure un renforcement au matériau.

Soares et al. [Soa92] ont testé quatre alliages de type HP, dont trois contenaient du niobium en quantités différentes (Tableau I.3). Ils ont étudié l'influence de l'état de précipitation sur le comportement en fluage. Pour leur étude, les échantillons de chaque alliage ont subi des traitements thermiques dans une gamme de températures 700-1100°C durant 1000 h. Les états vieillis et les états coulés de tous les alliages ont été testés en fluage.

Composition chimique, % massiques						
Alliage	C	Ni	Cr	Mn	Si	Nb
A	0,43	32,6	26	0,92	1,81	-
B	0,43	33,8	24,3	1,11	1,71	<b>0,69</b>
C	0,39	33,4	22,3	1,11	1,8	<b>1,23</b>
D	0,39	32,6	20,4	0,97	1,63	<b>1,97</b>

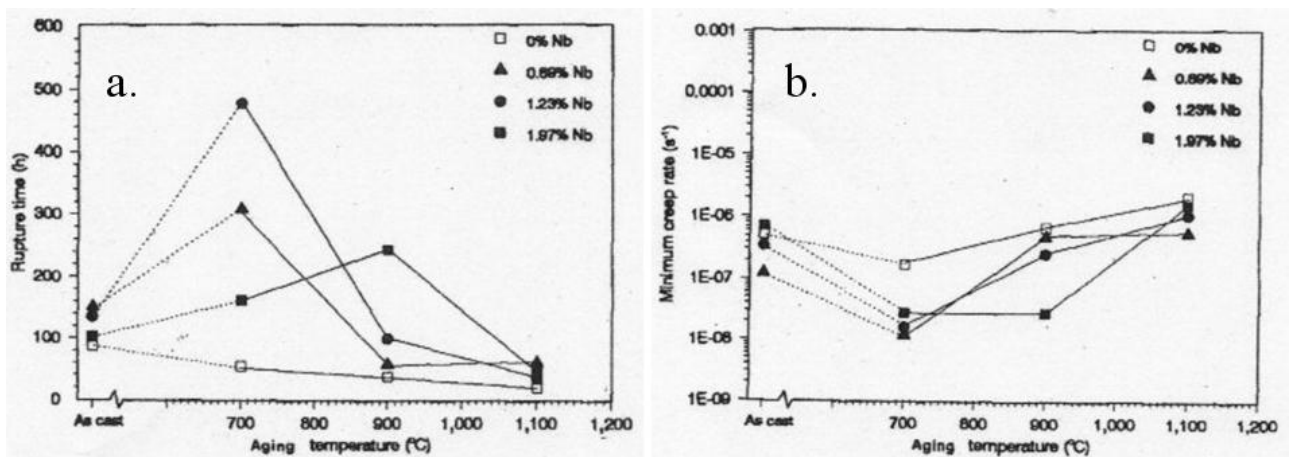
**Tableau I.3** Composition chimiques des alliages étudiés [Soa92].

Les essais de fluage ont été effectués à 925°C sous une contrainte de 45MPa. Notons qu'une telle valeur dépasse largement le niveau de contraintes que les tubes subissent en service, celles-ci étant typiquement de l'ordre de quelques MPa [Voi09].

Les microstructures initiales des alliages, outre la phase austénitique, ont été constituées des phases suivantes :

- alliage A : uniquement du carbure  $M_7C_3$ ,
- alliages B et C : du  $M_7C_3$  et du NbC
- alliage D : du  $M_{23}C_6$  et du NbC.

Lors des vieillissements les carbures primaires  $M_7C_3$  se sont transformés en  $M_{23}C_6$  et une fine précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  a été observée. La Fig. I.27 présente les résultats des essais de fluage : le temps à rupture et la vitesse de déformation à l'étape de fluage secondaire.



**Fig. I.27** Résultats des essais de fluage, *a.* temps à rupture, *b.* vitesse de déformation [Soa92].

Notons d'abord que dans tous les cas, l'alliage A, sans niobium, présente la moins bonne résistance au fluage. Durant des vieillissements à 700 et 900°C, la phase G remplace le carbure NbC. A 1100°C, le carbure NbC est stable. Sur la base de ces résultats, les auteurs concluent que la phase G n'est pas forcément une phase nocive, les échantillons vieillis à

1100°C étant moins résistants au fluage que les échantillons vieillis à 700 et 900°C. Cependant, les microstructures vieilles à 1100°C doivent subir une coalescence intense des phases secondaires d'où vient probablement leur mauvais comportement en fluage. En revanche, les échantillons vieillis à 700°C sont caractérisés par une fine précipitation de  $M_{23}C_6$  et du NbC ce qui augmente leur résistance au fluage.

Ribeiro et al. [Rib02] ont étudié l'influence de titane sur la résistance au fluage des alliages HP en comparant le comportement en fluage de deux alliages HP-Nb et HP-NbTi (Tableau I.4). Un gain important de la durée de vie est observé dans le cas de l'alliage modifié simultanément par le niobium et le titane, le titane retarde la transformation du NbC en la phase G.

Alliage	HP-Nb	HP-NbTi
Température (°C)	900	900
Contrainte (MPa)	50	50
Temps à la rupture (min)	68	498

**Tableau I.4** Influence du titane sur le temps à la rupture en fluage. Comparaison de deux alliages HP-Nb et HP-NbTi [Rib02].

### I.3 Précipitation du $M_{23}C_6$ dans les aciers austénitiques

Le carbure de type  $M_{23}C_6$  est le carbure principal des aciers austénitiques. Il précipite facilement même en présence d'autres éléments fortement carburigènes, tels que le niobium ou le titane. A part le chrome, ce carbure peut dissoudre le fer, le nickel et le molybdène [Sou01]. Il croît dans l'austénite avec un rapport d'orientation précis (Tableau I.2), typiquement :

$$[100]_{\gamma} \parallel [100]_{M_{23}C_6}$$

Il précipite facilement de manière hétérogène sur les défauts cristallins. La précipitation de  $M_{23}C_6$  a été étudiée par de nombreux auteurs ([Bec67], [Ter80], [Sas97], [Sas99], [Sin74], [Sou05]) (Tableau I.5). La plupart d'entre eux constatent que la précipitation du  $M_{23}C_6$  est fortement favorisée même par une faible déformation plastique, grâce à la création des défauts cristallins. Le  $M_{23}C_6$  est parfois observé en relation avec d'autres particules qui n'ont pas été dissoutes lors de la mise en solution. Typiquement, il s'agit des carbures NbC [Sas97] et des nitrures NbN [Sou95] qui se forment à une température plus élevée que le  $M_{23}C_6$ . L'interface entre les particules de NbC et la matrice est probablement semi-cohérente ; elle peut donc servir de site de précipitation énergétiquement avantageux. D'après Sasmal, ce type de précipités se forme sur les plans  $\{110\}$  de la matrice, les interfaces étant de type  $\{111\}$ .

Matériau	Composition chimique	Mise en solution	Revenu	Type de précipitation	Réf.
RM 4745 Laminé à chaud et à froid	18%Cr10%Ni0.2%C	1150°C, Sous Ar Temps non précisé	700÷750°C 1÷200h	Cubes de $M_{23}C_6$ sur les lignes des dislocations, les lattes sur les interfaces incohérentes	[Bec67]
A	A : 24.8%Cr, 24.6%Ni, 0.024%C	1150°C, 3h sous argon	650 ÷750°C 15÷1000h	$M_{23}C_6$ sur les joints de macles cohérents, les lignes de dislocations, sur les défauts ponctuels dans le volume de grains	[Sin71]
B	B : 25.5%Cr, 24.1%Ni, 0.034%C, 0.27%Ti	1150°C, 3h sous Ar	650 ÷750°C 15÷1000h	Comme ci-dessus	[Sin71]
DIN 4981 Laminé à froid	16%Cr16%Ni0.057% C0.77%Nb	1277°C 45min	800°C 1÷4000h	Lattes autour des particules de NbC Epaisseur 0.07µm Largeur : 0.67µm Longueur : 1.36µm	[Sas97]
A : AISI 316	A. 17%Cr12%Ni0.014%C	A : 1160°C, 1.5h sous argon	800°C 1÷4000h	Lattes de $M_{23}C_6$ sur les interfaces incohérentes, Epaisseur 30÷60nm Largeur : 120÷180nm Longueur : 1÷2µm	[Ter80], [Sas99]
B : DIN 4981 Laminés à froid	B. 16%Cr16%Ni0.08%Nb0.06%C	B : 1275°C, 0.5h sous argon	800°C 1÷4000h	Comme ci-dessus	[Ter80], [Sas99]

Tableau I.5 Précipitation du  $M_{23}C_6$  dans les aciers austénitiques

Dans ce qui suit, nous nous intéressons aux sites de germination des précipités du  $M_{23}C_6$  sur les défauts cristallins d'ordre 2, 1 et 0 ainsi qu'à leur morphologie.

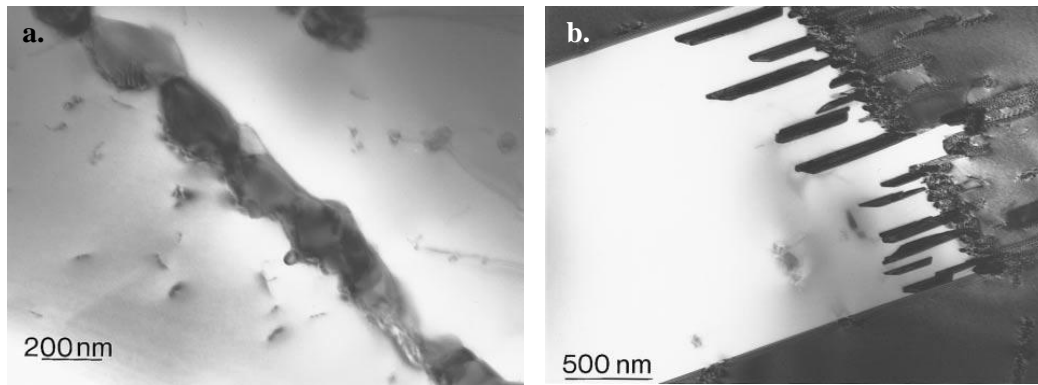
### I.3.1 Sites de précipitation du $M_{23}C_6$

La précipitation du  $M_{23}C_6$  est observée sur tous les types de défauts cristallins, tels que : les joints des grains, les joints de macles incohérents et cohérents et les dislocations isolées. La morphologie de précipités dépend de leurs sites de germination.

#### I.3.1.1 Précipitation sur les défauts d'ordre 2

##### I.3.1.1.a Précipitation aux joints de grains

Ce type de précipitation du  $M_{23}C_6$  semble être le plus énergétiquement favorable puisque le  $M_{23}C_6$  apparaît dans un premier temps aux joints de grains. Sourmail et al. [Sou05] ont observé la précipitation du  $M_{23}C_6$  aux joints de grains dans l'acier NF709 après un traitement à 750°C durant 100 h. La morphologie de ces carbures est globulaire, avec une taille moyenne de 200 à 500 nm (Fig. I.28 a.).

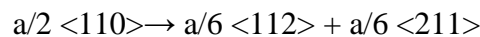


**Fig. I.28** Précipitation du  $M_{23}C_6$  : **a.** à un joint de grains, **b.** à un joint de macle incohérente. Imagerie MET [Sou05].

#### I.3.1.1.b Précipitation aux joints de macles incohérents

Plusieurs auteurs ([Bec67], [Ter80], [Sou05]) montrent une précipitation du  $M_{23}C_6$  aux joints de macles incohérentes dans des aciers austénitiques (Tableau I.5). Ces précipités prennent la forme de lattes qui croissent perpendiculairement au joint (Fig. I.28 b.).

Beckitt et Clarck [Bec67] ont proposé un mécanisme de précipitation du  $M_{23}C_6$  aux joints de macles incohérentes en s'appuyant sur l'existence des dislocations de Shockley et de fautes d'empilement dans l'interface. En effet, dans la structure cfc, les dislocations glissiles peuvent se dissocier selon le modèle de Shockley :



Les lattes dont la germination s'effectue sur le joint de macle croissent dans l'austénite, leurs larges interfaces étant de type  $\{111\}$ . Les dislocations sortent probablement du joint et se déplacent dans la matrice grâce aux contraintes provoquées par la précipitation dans le joint, tout en restant le site de germination de nouveaux précipités. La croissance des lattes à l'intérieur de grain est conditionnée par la présence des contraintes ([Bec67], [Ter80]).

Un modèle alternatif de précipitation des lattes dans des joints de grains a été proposé par Sasmal [Sas99]. Selon cet auteur, ce type de précipitation s'opère grâce à la présence d'un champ de contraintes résiduelles, introduites lors de la trempe, en présence de lacunes.

#### I.3.1.1.c Précipitation aux joints de macles cohérents

La précipitation du  $M_{23}C_6$  aux joints de macles cohérentes est observée moins souvent que la précipitation aux joints de macles incohérentes. Ceci n'est pas *a priori* surprenant vu la faible énergie de ce type de défauts. Singhal [Sin74] reporte une telle précipitation dans un acier vieilli à 650°C durant 1000 h. Sourmail et al. [Sou05] la montrent suite au vieillissement à 750°C durant 100 h. D'après ces auteurs, les sites de germination sont les dislocations

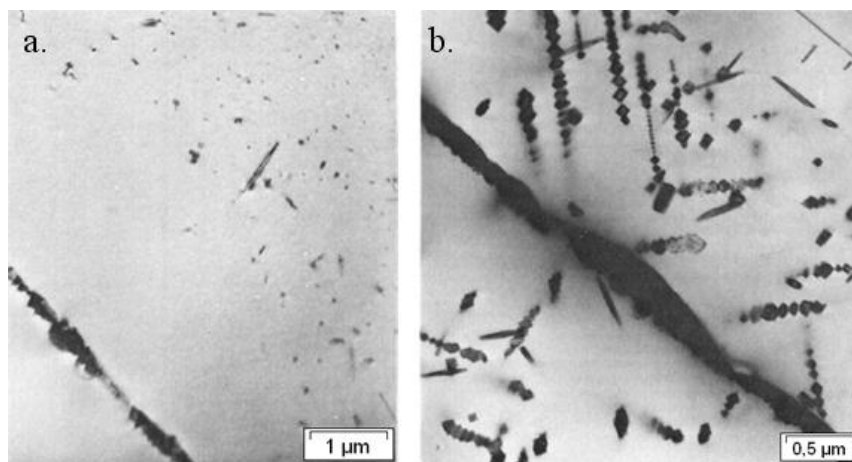
extrinsèques créées lors de la trempe. D'autre part, les plans de macles étant des puits des lacunes, la précipitation le long de ces plans est favorisée.

### *I.3.1.2 Précipitation sur les défauts d'ordre 0 ou 1*

Outre les joints de grains et les joints de macles, la précipitation secondaire peut s'opérer sur des défauts cristallins tels que les lignes des dislocations. Elle peut être également favorisée par la présence de lacunes.

#### I.3.1.2.a Précipitation favorisée par les lacunes

Singal [Sin74] a constaté la présence d'une zone dénudée en précipitation au voisinage d'un joint de grains « décoré » par des précipités du  $M_{23}C_6$  (Fig. I.29 a.). D'après l'auteur, cette précipitation nécessite une sursaturation en lacunes dans la matrice : elle est donc absente à proximité du joint lequel provoque le drainage de ces défauts ponctuels. Le volume atomique du  $M_{23}C_6$  étant plus important que celui de l'austénite (respectivement  $13.03\text{\AA}^3$  et  $11.57\text{\AA}^3$ ), la précipitation du carbure dans le volume nécessite la présence des lacunes. Les précipités qui à l'étape de croissance prennent la forme de lattes, sont orientés suivant les directions  $\langle 100 \rangle$ . Leurs interfaces avec la matrice sont de type  $\{111\}$ .



**Fig. I.29** Précipitation du  $M_{23}C_6$  **a.** 650°C, 15 h, une fine précipitation séparée du joint de grains par une zone dénudée ; **b.** 650°C, 300 h, précipitation sous forme des chaînes des précipités au voisinage du joint de grains.

Imagerie MET [Sin74].

#### I.3.1.2.b Précipitation sur les lignes des dislocations

Après une durée de traitement plus longue, de 300 h, Singal [Sin74] a observé une précipitation du  $M_{23}C_6$  sous forme des chaînes de précipités (Fig I.29 b.). Ces chaînes suivent les directions de type  $\langle 110 \rangle$ . L'auteur suggère que contrairement aux lattes qui se forment à

l'aide des lacunes, la précipitation des chaînes de précipités s'opère sur les lignes de dislocations.

Beckit et al. [Bec67] ont étudié la croissance des chaînes de précipités. Après un traitement à 700°C de 1 h, une fine précipitation du  $M_{23}C_6$  sur les lignes des dislocations a été observée. Cependant à ce stade initial, la morphologie des précipités n'a pas été perceptible. Le même résultat a été obtenu après un traitement à 750°C durant 4 h. Par contre, après un traitement de 200 h à 750°C, les précipités ont pris des morphologies plus régulières, en s'approchant des formes cubiques. A ce stade, la croissance a été avancée de telle sorte que les précipités sur les lignes de dislocations se sont rejoints en créant des *chaînes de précipités*.

Beckitt et al. [Bec67] mettent en évidence que les dislocations donnant lieu à une fine précipitation du  $M_{23}C_6$  étaient les dislocations coin sur les plans  $\{111\}$  de l'austénite suivant les directions  $\langle 112 \rangle$ , de vecteur de Burgers  $\mathbf{b} = a/2 \langle 110 \rangle$ . Les auteurs ont également observé une précipitation des *chaînes de précipitation secondaires*, c'est-à-dire de nouvelles chaînes perpendiculaires à des branches primaires. Ces chaînes secondaires croissent dans les directions de type  $\langle 110 \rangle$ , dû à la création des boucles des dislocations qui peuvent glisser le long des directions  $\langle 110 \rangle$ . Les boucles des dislocations émergent lors de la croissance du  $M_{23}C_6$  dû à la différence des volumes atomiques du  $M_{23}C_6$  et de l'austénite. La croissance du  $M_{23}C_6$  étant possible grâce à la présence de lacunes, leur absorption est accompagnée par la création des boucles lacunaires. Sur la base de ces analyses, Beckit et Clarck ont suggéré que les observations de Singhal concernaient des chaînes primaires.

### I.3.2 Morphologie des précipités

Selon Beckit et al. [Bec67] toutes les formes du  $M_{23}C_6$  observées en microscopie en transmission suggèrent une morphologie du carbure de type cubique. Les auteurs ont analysé plusieurs précipités avant de conclure que les plans d'interface entre le carbure et la matrice austénitique correspondent aux plans de type  $\{111\}$  ou  $\{110\}$ . Les mêmes auteurs ont justifié cette conclusion par une analyse fine des positions atomiques sur des plans de faibles indices  $\{111\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{100\}$  de deux phases en présence. Ils ont montré que les plans de type  $\{111\}$  et  $\{110\}$  sont des plans d'interface les plus probables puisqu'ils présentent la meilleure correspondance atomique entre les deux phases. Meng et al. [Men12] ont étudié la précipitation du  $M_{23}C_6$  dans un acier austénitique à l'aide d'un MET à haute résolution et ils ont démontré que le plan d'interface cohérente entre un précipité du  $M_{23}C_6$  et la matrice était de type  $\{111\}$ . Terao et Sasmal [Ter80] ont proposé quelques morphologies possibles des



carbures en supposant que leurs interfaces sont de type  $\{111\}$  et  $\{110\}$  et que leur croissance se fait le long de direction  $[-211]$  (Fig. 30).

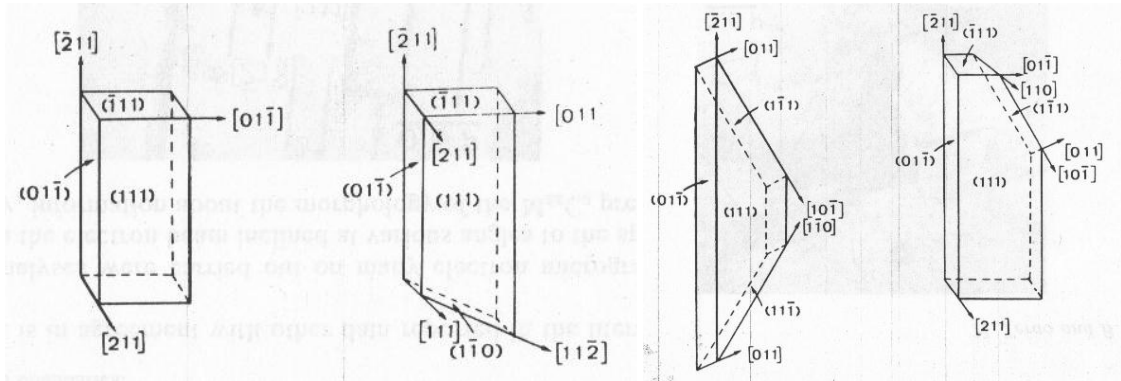


Fig. I.30 Morphologie des précipités du  $M_{23}C_6$  [Ter80].

### **Objectif de l'étude**

Le Chapitre I, dans sa première partie, rappelle les notions de base telles que le fluage et le phénomène de précipitation, étant liées à la problématique de notre étude. Sa deuxième partie est consacrée à une présentation des alliages résistants à haute température, appartenant à la série des alliages austénitiques HP, utilisés pour la production des tubes de reformage. Un service prolongé de ces derniers à des températures élevées impose au matériau une excellente résistance au fluage. Afin de satisfaire ces exigences, un ajustement de la quantité d'éléments chimiques permet de contrôler la composition des phases. De même, une maîtrise des paramètres de la coulée des tubes assure une microstructure initiale souhaitée. Cependant, comme le montre l'étude bibliographique effectuée, la microstructure coulée des alliages HP n'est pas stable en conditions de service du fait d'un refroidissement rapide lors de la solidification. La séquence des transformations à l'état solide joue un rôle majeur pour le comportement du matériau en fluage. Compte tenu du coût élevé des tubes, la recherche des possibilités d'augmentation de la durée de leur vie en conditions de service constitue toujours un réel défi tant scientifique qu'industriel.

Durant cette étude, nous caractériserons à des échelles différentes un alliage de type HP, nommé « C », fourni par notre partenaire industriel Air Liquide. Nous analyserons son état initial et puis nous étudierons la cinétique de précipitation secondaire dans une gamme de températures s'étendant de 700 à 1040°C. Une compréhension de l'évolution microstructurale survenant en conditions proches des conditions réelles du travail des tubes nous permettra de définir des paramètres microstructuraux censés jouer un rôle important en termes de résistance au fluage du matériau. Cette connaissance acquise, nous proposerons un moyen d'optimisation microstructurale de l'alliage « C » dont l'efficacité sera testée en fluage. C'est l'objectif majeur de cette étude. Finalement, en se basant sur nos données expérimentales telles que des mesures du rayon moyen des précipités en fonction de la température et du temps de vieillissement, nous examinerons l'utilité du logiciel PRISMA pour la modélisation de la cinétique de précipitation secondaire dans l'alliage « C ».



## Chapitre II Matériaux et techniques expérimentales

### II.1 Les alliages étudiés

Les alliages étudiés, nommés « C » et « U » ont été fournis par notre partenaire industriel Air Liquide sous forme de morceaux de tubes de reformage. Le diamètre extérieur de ces tubes est de 137 mm. Les épaisseurs de parois des tubes « C » et « U » sont de 17 et 15 mm respectivement. Ce sont des alliages de type HP contenant de manière générique 34% de nickel, 26% de chrome et 0.45% massiques de carbone, le fer étant le complément. Ils contiennent aussi d'autres éléments en quantités plus faibles, comme par exemple des éléments carburigènes tels que le niobium, le titane et le vanadium. Parmi ces deux alliages, le « U » est caractérisé par une moins bonne résistance au fluage que l'alliage « C ».

Les tubes sont mis en forme par coulée centrifuge (Fig. II.1), une méthode permettant d'obtenir les propriétés mécaniques optimales. Au cours du processus, le métal en fusion est versé dans un moule en rotation. Les tubes tournent autour d'un axe horizontal. La vitesse de refroidissement influence la forme des grains qui se forment lors de la solidification. Les tubes « C » et « U » ont été livrés en état brut de coulée, ce qui correspond à leur état initial en conditions de service.

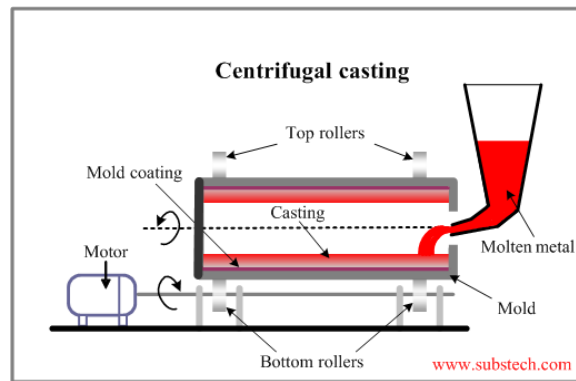


Fig. II.1 Principe de la coulée centrifuge.

### II.1.1 Composition chimique des alliages

Les alliages étudiés sont les alliages industriels dont la composition chimique a été analysée à l'aide de la spectrométrie d'émission à étincelle (Tableau II.1). La précision de cette analyse est de l'ordre de 0.005% massiques.

Alliage	Fe	Ni	Cr	C	Si	Mn	Nb	Ti	W
C	36,9	34,5	25,6	0,49	0,98	0,77	0,59	0,05	0,02
U	37,8	32,9	24,8	0,41	1,78	1,45	0,63	0,09	0,02

**Tableau II.1** Compositions chimiques des alliages étudiés, % massiques. Spectrométrie d'émission à étincelle.

Notre étude concerne principalement l'évolution microstructurale de l'alliage « C ». Néanmoins quelques analyses complémentaires de la microstructure de l'alliage « U » ont été effectuées afin de comparer certaines caractéristiques de deux alliages.

### II.1.2 Traitements thermiques sans sollicitation thermique

Les alliages étant fournis en état coulé, nous avons effectué plusieurs traitements thermiques dans une vaste gamme de températures afin d'étudier la cinétique de la précipitation secondaire dans l'alliage « C ». La température de service est d'environ 980°C : nous avons donc réalisé des traitements de vieillissement de l'alliage « C » à cette température afin de simuler l'évolution de sa microstructure en conditions de travail. Notons tout de même que nos traitements, contrairement aux conditions de service, se font sans soumettre le matériau à une contrainte mécanique. Par la suite nous avons étendu la gamme de températures vers des températures plus basses et plus élevées par rapport à la température de service. Les conditions exactes des traitements thermiques effectués sont résumées dans le Tableau II.2.

Traitements à des températures en-dessous des températures de service
700°C / 100 h, 200 h
725°C / 100 h
750°C / 100 h
800°C / 100 h
850°C / 100 h
Traitements à la température de service
980°C / 100 h, 200 h, 1000 h
Traitements aux températures plus élevées (« surchauffe »)
1040°C / 1 h, 9 h

Tableau II.2 Conditions de traitements thermiques. Alliage « C ».

### II.1.3 Essais de fluage

Afin d'étudier l'évolution microstructurale en conditions plus proches de celles de service, des essais de fluage ont été effectués selon la norme ASTM E-139 dans le laboratoire STM au Brésil [Bue13]. La géométrie des éprouvettes est présentée sur la Fig. II.2.

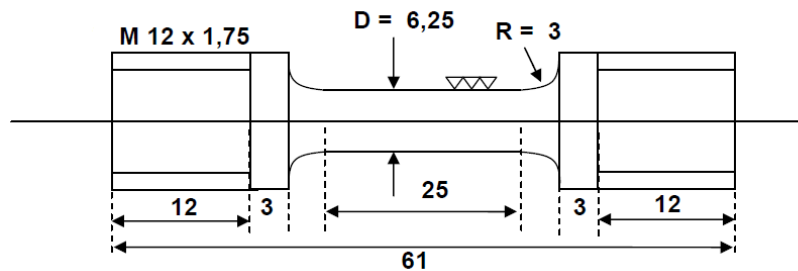


Fig. II.2 Géométrie des éprouvettes de fluage [Bue13].

Les essais de fluage ont été réalisés sous charge constante (17.5-60 MPa) dans la gamme de températures s'étendant de 950 à 1100°C.

### II.2 Techniques de caractérisation de la précipitation

Au cours de notre étude, nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets des traitements thermiques sur l'état de précipitation. L'accent a été mis sur les techniques microscopiques. La méthode de diffraction des rayons X nous a permis d'analyser des poudres de résidus obtenues par l'extraction électrolytique des phases précipitées.

### II.2.1 Observations microstructurales

Afin de caractériser la microstructure de l'alliage en état brut et en états vieillis, nous avons utilisé trois techniques de microscopie permettant des observations à des échelles différentes : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET).

Pour faciliter les manipulations, nous avons découpé de petits morceaux du tube comme il est indiqué sur la Figure II.3. Les échantillons analysés au microscope optique et électronique en balayage ont été préalablement enrobés dans une résine à froid, puis polis sur des papiers abrasifs de granulométrie allant de 320 à 2500. Le polissage mécanique a été poursuivi sur des toiles et des disques feutrés avec des pâtes diamantées de 3 et 1  $\mu\text{m}$ .

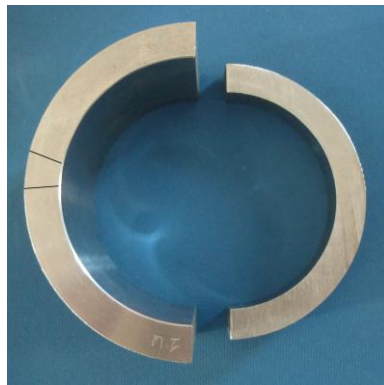


Figure II.3 Découpage des échantillons.

#### II.2.1.1 Microscopie optique

La microscopie optique permet d'observer les microstructures à des grossissements relativement faibles, allant jusqu'à mille fois et avec une résolution de l'ordre du micromètre. Cette résolution est suffisante pour l'observation des dendrites. En plus, des observations macroscopiques des grains de taille millimétrique ont été réalisées à l'aide d'une loupe binoculaire en agrandissant la structure seulement quelques fois.

Dans les alliages étudiés, la microstructure est constituée de cellules dendritiques. Afin de visualiser la taille des grains, une attaque chimique des structures dendritiques a été effectuée. Cette attaque s'est révélée difficile. Nous avons utilisé à cette fin deux réactifs chimiques dont les compositions sont données dans le Tableau II.3.

Réactif	Composition du réactif
1	CuCl <sub>2</sub> 0.5g, HCl 8ml, H <sub>2</sub> O 24ml, ethanol 8ml
2 (Marble)	Cu SO <sub>4</sub> 4g, HCl 20ml, H <sub>2</sub> O 20ml

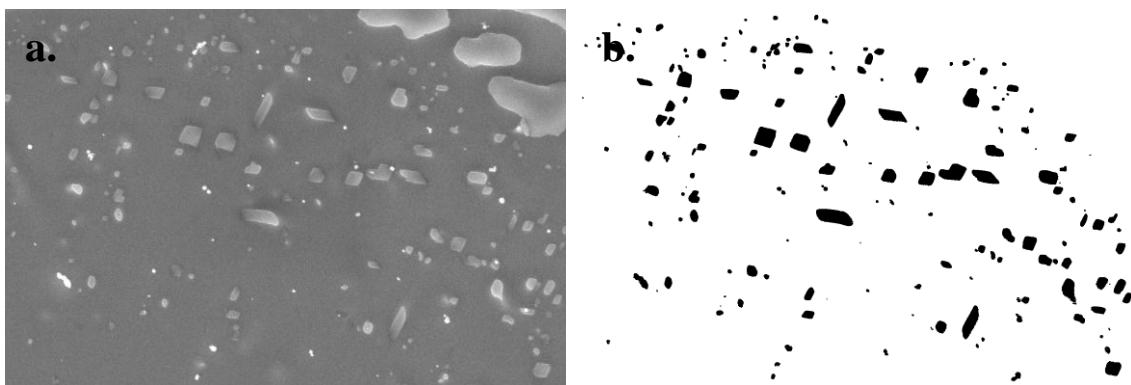
Tableau II.3 Compositions chimiques des réactifs utilisés.

L'attaque au chlorure de cuivre n'a pas donné de résultats satisfaisants. Ce réactif attaque des dendrites et des joints de grains avec la même intensité ce qui n'assure pas de contraste des grains suffisant. Par contre, le réactif *Marble*, plus agressif, nous a permis d'obtenir le contraste de joints des grains visualisant leur structure. C'est donc ce réactif que nous avons utilisé dans la suite afin d'étudier la macrostructure des alliages.

### II.2.1.2 Microscopie électronique à balayage

Au cours de cette étude, nous avons utilisé deux microscopes électroniques en balayage. Le premier est un MEB FEG JEOL JSM 6500 F avec un canon à émission de champ (**FEG** : *Field Emission Gun*). Il permet d'observer les échantillons au contraste des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. De plus, ce microscope est équipé avec un système d'analyses chimiques EDX et avec une caméra EBSD. Avec des grossissements allant jusqu'à 300 000 et une tension d'accélération des électrons de 0.5 à 30 kV, ce microscope promet une résolution théorique de 1.5 nm à 15 kV. La résolution spatiale d'analyse chimique est d'environ  $1 \mu\text{m}^3$ . Le deuxième est un MEB FEG ZEISS Supra VP55. Encore plus performant que le précédent, sa résolution théorique peut atteindre 1 nm à 15 kV. Il est équipé d'une caméra EBSD HKL Nordlys II.

Le MEB nous a servi pour les observations classiques, les analyses chimiques locales et aussi pour l'identification de certaines phases par la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). Les résultats obtenus par cette technique ont été dépouillés à l'aide du logiciel de post-traitement Oxford HKL Channel. L'analyse quantitative des images MEB a constitué un des éléments importants de notre étude. La densité surfacique de carbures et leur taille ont été estimées à partir des images binarisées provenant du MEB en utilisant les logiciels ImageJ et Analysis Auto. La Fig. II.4 montre une image en contraste des électrons secondaires qui a été binarisée. Notons le bon accord qualitatif entre les deux images.



**Figure II.4** Analyse quantitative des images MEB : *a.* image originale en contraste des électrons secondaires, *b.* image précédente binarisée.



Pour les observations MEB, trois techniques de préparation des échantillons ont été employées : le polissage mécanique, le polissage électrolytique et le polissage par vibration. Passons à leur brève description.

#### Polissage mécanique

Les échantillons pour les observations au MEB ont été polis sur des papiers abrasifs, puis sur des disques feutrés avec des pâtes diamantées jusqu'au « poli miroir ». Le contraste des électrons rétrodiffusés sensible au numéro atomique permet d'analyser la microstructure sans aucune préparation subséquente. Par contre, pour que le contraste des phases soit suffisant lors d'une détection des électrons secondaires, nous avons été amenés à réaliser un polissage électrolytique.

#### Polissage électrolytique

Au cours du polissage électrolytique, la matrice austénitique se dissout de manière préférentielle. La surface de l'échantillon n'étant plus plane, nous observons un relief lié à la présence des carbures et d'autres phases qui sont plus résistants à l'attaque. En conséquence, le contraste de phases est renforcé. Les paramètres du polissage électrolytique sont résumés dans le Tableau II 4.

Electrolyte	94% vol. de l'éthanol, 6% vol. HCl
Température, °C	0
Densité du courant, A/cm <sup>2</sup>	~0,8
Temps, sec	20

**Tableau II.4** Paramètres du polissage électrolytique.

#### Polissage par vibration

La préparation des échantillons pour les analyses l'EBSA nécessite beaucoup de précision puisque seulement quelques dizaines de nanomètres de profondeur, proches de la surface de l'échantillon sont analysés. En conséquence, cette technique exige une surface parfaitement polie et surtout, libre de contraintes. La préparation des échantillons préalablement polis « miroir » a été ensuite perfectionnée dans une polisseuse vibrante avec de la suspension de silice colloïdale. Ce polissage élimine la déformation mineure introduite lors de la préparation mécanique.

### II.2.1.3 Microscopie électronique en transmission

Due à sa finesse, la précipitation secondaire ne peut être observée qu'à l'aide de la microscopie électronique en transmission. Le MET que nous avons utilisé est un Philips CM200 équipé d'une cathode LaB<sub>6</sub> travaillant à 200kV, d'une résolution théorique de 0.24 nm. Avec un porte objet double tilt, il permet une inclinaison de la lame mince de  $\pm 45^\circ$  sur  $\alpha$  et  $\pm 25^\circ$  sur  $\beta$ . Ce microscope est équipé d'un système d'analyse EDX, caractérisé par une résolution spatiale nettement meilleure que celle d'analyse EDX au MEB, d'environ 20 nm.

#### Préparation des lames par le polissage électrolytique

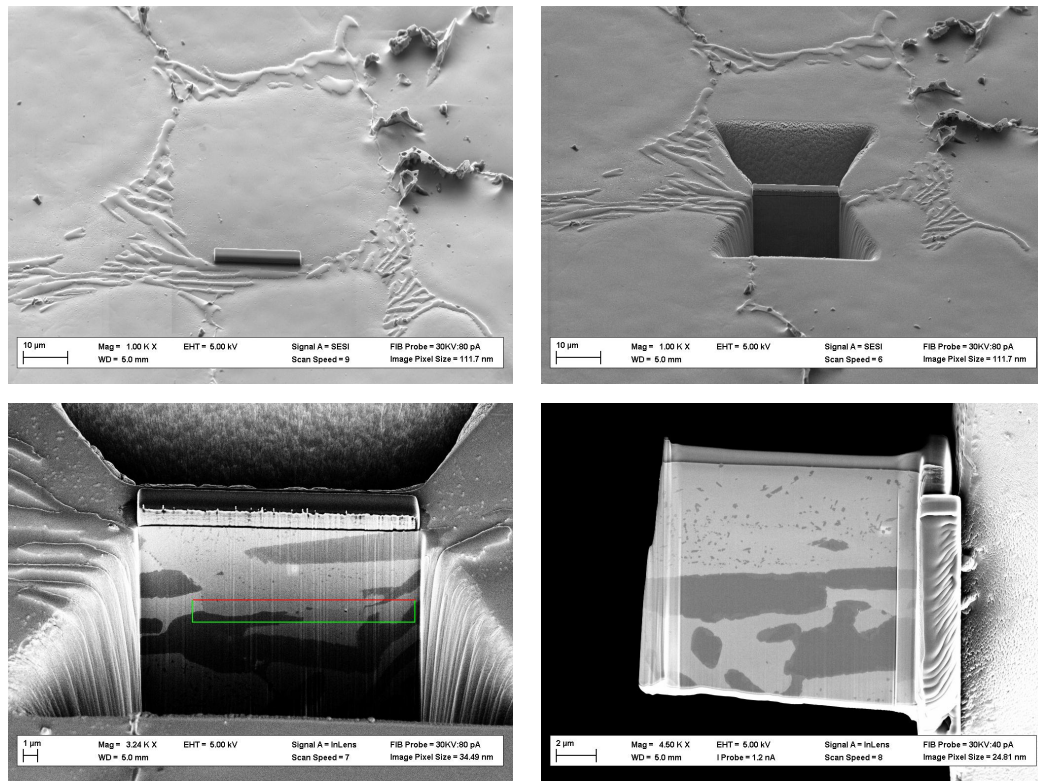
Le dispositif Tenupol de Struers permet d'amincir simultanément deux faces de l'échantillon au cours d'une dissolution électrolytique. Les échantillons préalablement découpés sous forme de pastille de diamètre 3 mm et d'une épaisseur inférieure à 100  $\mu\text{m}$  sont polis en conditions d'amincissement uniforme jusqu'à l'apparition de la première perforation. Le Tableau II.5 résume les valeurs de paramètres utilisés dans le processus du polissage électrolytique.

Voltage (V)	12
Courant (mA)	60-80
Température <sup>°</sup> (C)	0
Solution	10% vol. HClO <sub>4</sub> + 90% vol. de l'éthanol

**Tableau II.5** Paramètres du polissage électrolytique.

#### Préparation des lames minces au FIB

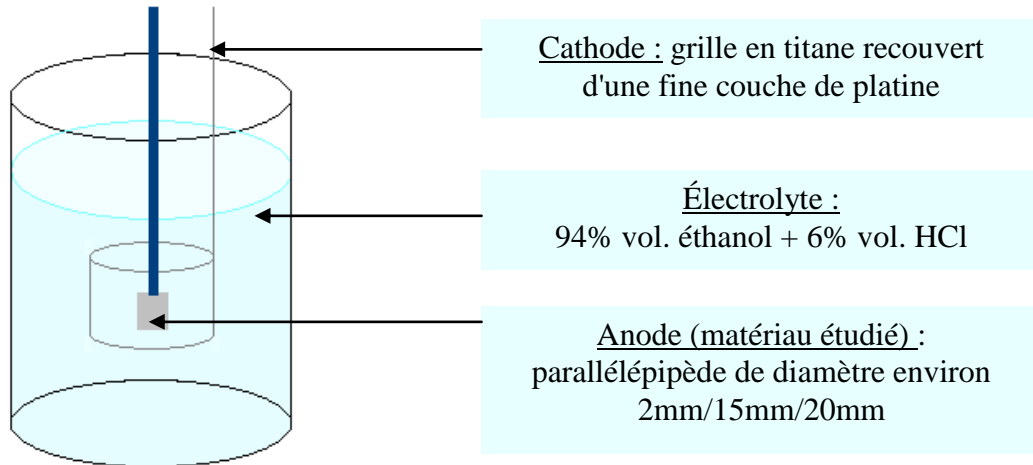
Le FIB (*Focused Ion Beam*) est une nouvelle méthode de préparation des lames minces qui consiste en une découpe fine et localisée d'une lamelle observable directement au MET. Les dimensions typiques d'une telle lamelle sont de l'ordre de  $10 \times 8 \mu\text{m}$ , pour une épaisseur de 100-400 nm. L'avantage principal de cette méthode vient de la possibilité d'extraire des lames dans des endroits précis d'un échantillon (Figure II.5 a). Les lames minces ont été prélevées au Centre Lyonnais de Microscopie (CLYM).



**Fig. II.5** Etapes de prélèvement d'une lame mince à l'aide d'un FIB. CLYM.

#### II.2.1.4 Méthode d'extraction électrolytique des carbures et diffraction des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X permet d'analyser des phases d'un échantillon massif que si leur quantité est supérieure à environ 2% volumiques. Dans les alliages étudiés la quantité du carbure NbC ne dépasse pas 2% volumique vu la faible teneur en niobium de l'alliage. Quant à d'autres phases secondaires qui peuvent précipiter dans l'alliage étudié, leurs fractions volumiques dans le matériau sont aussi trop faibles pour qu'elles puissent être détectées par cette méthode. Pour cette raison nous nous sommes servis d'une méthode d'extraction des phases par électrolyse, schématisée sur la Fig. II.6. L'échantillon sous forme d'un parallélépipède de diamètre 2×15×20 mm, préalablement poli, est noyé dans un bain de solution appropriée : il constitue l'anode. La cathode est formée par une grille en titane recouverte d'une fine couche de platine. L'électrolyse se fait avec un courant constant, typiquement pendant 1 h. Ensuite, l'échantillon est rincé dans l'éthanol afin de récupérer les résidus de la surface. Ce processus est répété à plusieurs reprises, jusqu'à ce que la quantité de poudre soit suffisante pour les analyses ultérieures. A chaque fois, une masse d'environ 1 g de poudre a pu être récupérée. Les conditions de l'électrolyse sont résumées dans le Tableau II.5.



**Figure II.6** Principe de la méthode d'extraction des phases au cours d'une électrolyse.

Electrolyte	94% vol. éthanol, 6% vol. HCl
Température, °C	10
Densité du courant, A/cm <sup>2</sup>	~0,02

**Tableau II.5** Conditions du processus de l'électrolyse.

Les poudres ainsi obtenues ont été analysées dans un diffractomètre MRD PRO Philips. Les mesures ont été réalisées avec un rayonnement monochromatique X de longueur d'onde Cu  $K_{\alpha}$  0.154056 nm correspondant à la transition Cu  $K_{\alpha}$ .

### II.3 Modélisation des évolutions microstructurales : logiciels ThermoCalc et PRISMA

Lors de cette étude nous nous sommes servi de deux logiciels pour la modélisation des évolutions microstructurales de deux alliages : le logiciel ThermoCalc et le logiciel PRISMA. Le premier permet de modéliser l'état d'équilibre des phases et la solidification des alliages en utilisant le modèle de Scheil-Gulliver. A l'aide du second, nous avons modélisé la cinétique de précipitation secondaire. Le logiciel ThermoCalc est basé sur l'approche CALPHAD (en anglais **CAL**culatation of **PHA**se **DI**agram) qui permet de calculer tout l'état d'équilibre d'un système à partir de la connaissance des fonctions Gibbs de chacune phase susceptibles d'apparaître [Tc13]. Le ThermoCalc et PRISMA emploient les mêmes bases de données thermodynamiques : dans le cas présent, il s'agit de la base appelée NNTI8 prévue pour les alliages de nickel. Vu les compositions chimiques qu'elle prend en compte et la gamme d'éléments d'alliage qu'elle propose, cette base a été jugée la plus appropriée pour l'étude des alliages HP. La modélisation de la cinétique de précipitation a nécessité l'utilisation d'une base de données cinétiques MOBFE1.

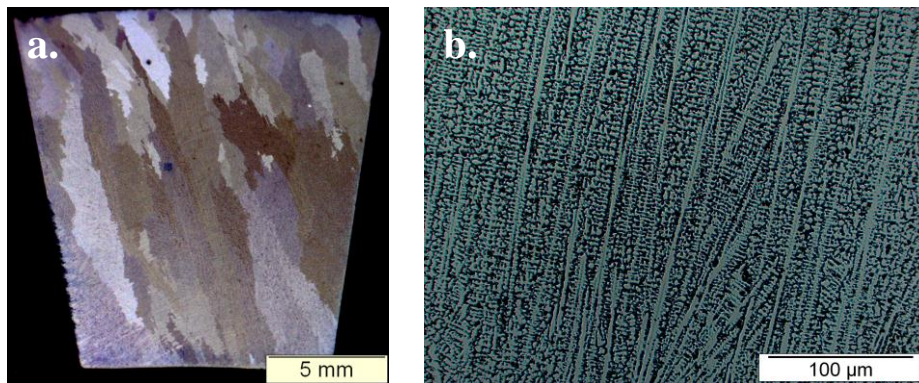


## Chapitre III Etat initial de l'alliage « C »

L'alliage « C » est un alliage de type HP caractérisé par une bonne résistance au fluage. L'étude présente a été consacrée à l'optimisation microstructurale de cet alliage et à la recherche des paramètres microstructuraux influençant sa tenue au fluage en conditions de service. Dans ce qui suit nous allons brièvement caractériser l'état coulé de ce matériau.

### III.1 Macrostructure

La macrostructure de l'alliage « C » est constituée des grains de type colonnaire de taille millimétrique (Fig. III.1 a.). Une telle macrostructure est bénéfique du point de vue de la résistance au fluage diffusion : une taille de grains importante diminue la fraction des joints de grains dans le matériau. Or, en conditions de fluage les joints de grains apparaissent comme les lieux de la diffusion et donc, de la déformation la plus importante. La microstructure étudiée est une microstructure dendritique : la Fig. III.1 b. montre l'orientation de dendrites dans un grain.



**Fig. III.1** Macrostructure de l'alliage « C » : **a.** grains de type colonnaire, **b.** structure dendritique. Microscopie optique.

A une échelle plus fine, nous pouvons observer dans la structure la présence des cellules dendritiques de taille moyenne d'environ 40 µm (Fig. III.2). Lors de la solidification, les interfaces interdendritiques servent de sites de germination pour des carbures. Il en résulte une hétérogénéité de la microstructure puisque la distribution de tailles des cellules est large.

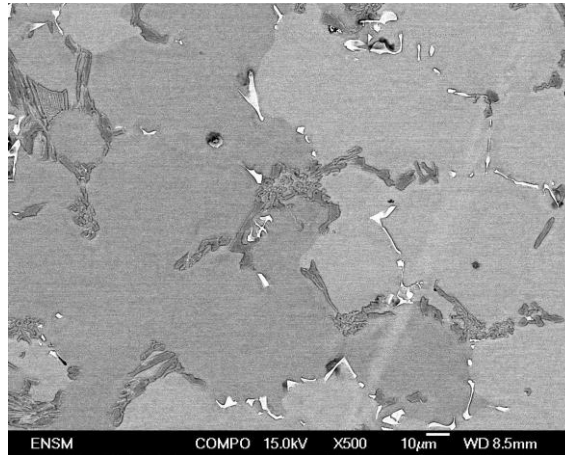


Fig. III.2 Cellules dendritiques de l'alliage « C ». Microscopie électronique à balayage en contraste des électrons rétrodiffusés.

### III.2 Microstructure et identification des phases

L'alliage étudié comporte huit éléments chimiques qui influencent fortement son comportement et sa microstructure. Plusieurs phases peuvent donc apparaître dans sa microstructure. La Fig. III.3 montre un diagramme d'équilibre des phases en fonction du pourcentage massique de carbone dans l'alliage « C », calculé à l'aide du logiciel de calcul thermodynamique Thermo-Calc.

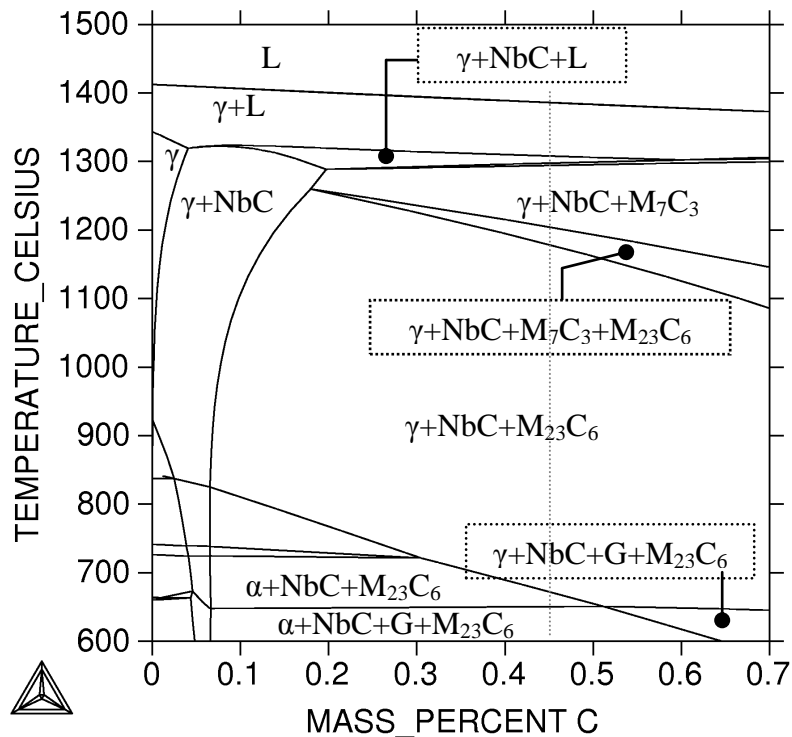
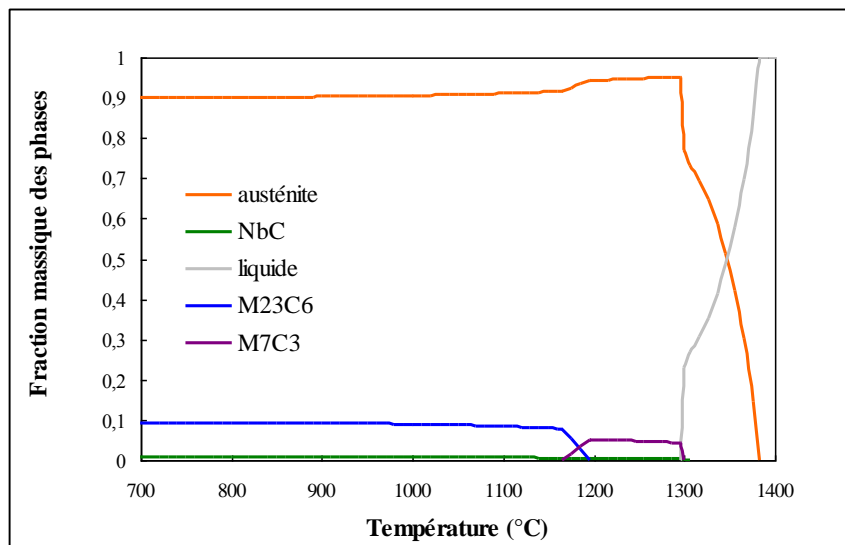


Fig. III.3 Diagramme pseudo-binaire d'équilibre des phases en fonction de la teneur en carbone, calculé via le logiciel Thermo-Calc pour la composition chimique de l'alliage « C ».

Une identification des phases dans la microstructure d'un alliage contenant 0.45 % massiques de carbone a été effectuée. Cette teneur correspond à la teneur en carbone dans l'alliage étudié. L'austénite est stable au-dessus d'environ 680°C. Le diagramme de phases prédit la présence de trois carbures dans la microstructure de l'alliage « C » : du NbC,  $M_7C_3$  et  $M_{23}C_6$ , les deux derniers contenant majoritairement le chrome. Notons qu'entre 1300 et 1200°C, le carbure  $M_7C_3$  est le seul carbure de chrome présent dans le système. En-dessous de 1200°C et jusqu'à 1180°C, le  $M_7C_3$  coexiste avec le  $M_{23}C_6$ . Finalement, à des températures plus basses, ce premier disparaît au profit du  $M_{23}C_6$  qui reste stable jusqu'à la température ambiante. Quant au carbure NbC, il existe dans tout le domaine solide. Notons que, lorsque l'alliage contient moins de 0.2 % massiques de carbone, le NbC est le seul carbure à apparaître. Par ailleurs, nous observons que le diagramme de phases prévoit une présence de la phase G en-dessous de 656°C. Cependant, certains auteurs ont rapporté sa présence à des températures plus élevées, par exemple à 750 et 850°C dans un alliage 20%Cr25Ni0.02%C0.6%Nb [Eco87]. Soares et al. [Sao92] ont observé une précipitation de la phase G suite à des vieillissements à 700 et 900°C durant 1000 heures.

La Fig. III.4 présente l'estimation de la fraction massique des phases d'équilibre en fonction de la température. La fraction massique du  $M_{23}C_6$ , étant d'environ 10% à 680°C, diminue légèrement avec la température : à 1160°C, elle ne vaut que 6.8%. A cette température, le  $M_{23}C_6$  commence à disparaître au profit du  $M_7C_3$ . La fraction massique du  $M_7C_3$  se situe entre 4.5 et 4.9%. Le carbure NbC est celui dont la fraction massique est la plus faible, de l'ordre de 0.6%.

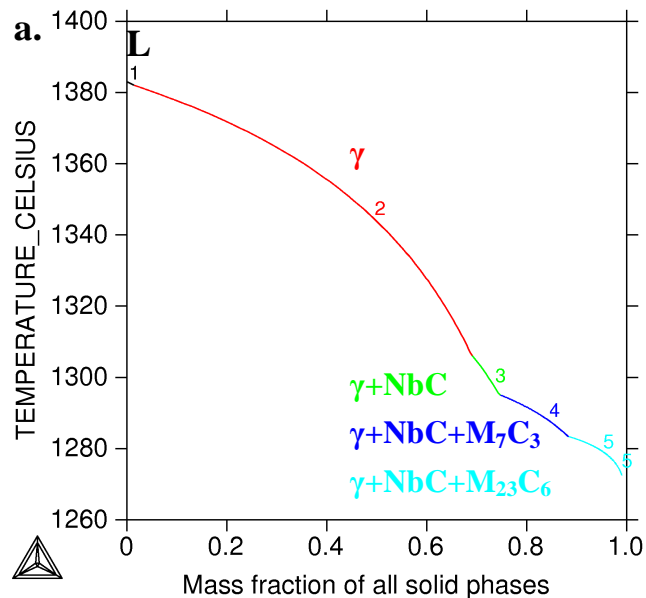


**Fig. III.4** Fraction des phases en fonction de la température calculée via Thermo-Calc pour la composition chimique de l'alliage « C ».



La microstructure initiale de l'alliage « C » est éloignée de son état d'équilibre due à un refroidissement rapide lors de la solidification. Pour cette raison, nous avons simulée la solidification de l'alliage « C » via Thermo-Calc en utilisant le modèle de Scheil-Gulliver (Fig. III.5).

Selon ce modèle, la solidification de l'alliage « C » commence à 1385°C et la première phase qui solidifie est l'austénite. A partir de 1307°C commence la précipitation du carbure de niobium : elle s'achève à 1290°C. L'énergie de Gibbs de la formation du NbC étant plus basse que celle de la formation de carbures de chrome [Nun06], ce premier carbure apparaît en premier. A des températures plus basses, s'effectue la précipitation de carbures de chrome : d'abord du  $M_7C_3$  et puis du  $M_{23}C_6$ . La solidification de l'alliage est complète à 1271°C.



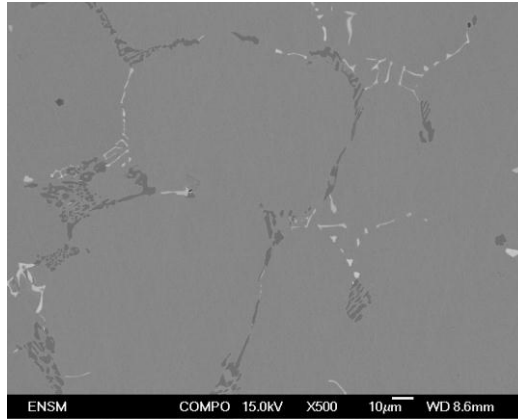
**Fig. III.5** Simulation de solidification de l'alliage « C », Thermo-Calc, modèle de Scheil-Gulliver.

Le modèle de Scheil Gulliver permet également de calculer la composition chimique des phases. Pour notre cas, il prévoit à la fin de la solidification les compositions de carbures suivantes :

- $MC$  :  $Nb_{0.9}Ti_{0.09}Cr_{0.01}C$ ,
- $M_7C_3$  :  $Cr_{6.3}Fe_{0.63}Ni_{0.04}Mn_{0.03}C_3$
- $M_{23}C_6$  :  $Cr_{18.1}Fe_{3.8}Ni_{0.9}Mn_{0.2}C_6$

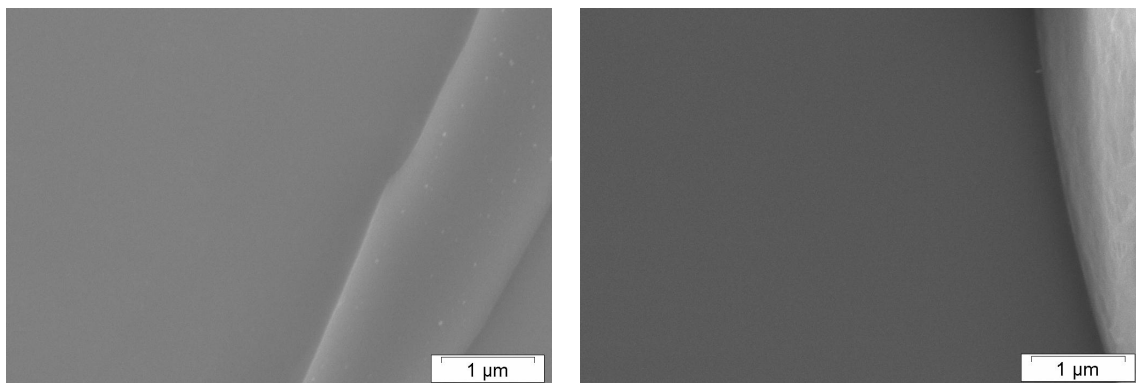
Nous constatons donc la présence dans les carbures primaires de faibles pourcentages d'éléments d'alliage : le NbC est enrichi en titane et en chrome, les carbures de chrome sont enrichis en fer, en nickel et en manganèse.

Les observations au MEB confirment que la microstructure de l'alliage « C » est constituée de trois phases qui se distinguent en contraste des électrons rétrodiffusés par des niveaux de gris (Fig. III.6). La morphologie des carbures dans l'alliage « C » est assez fine et ceux-ci sont bien repartis dans la microstructure. Les précipités « blancs » sont caractérisés par une morphologie particulièrement fine ressemblant à l'écriture chinoise.



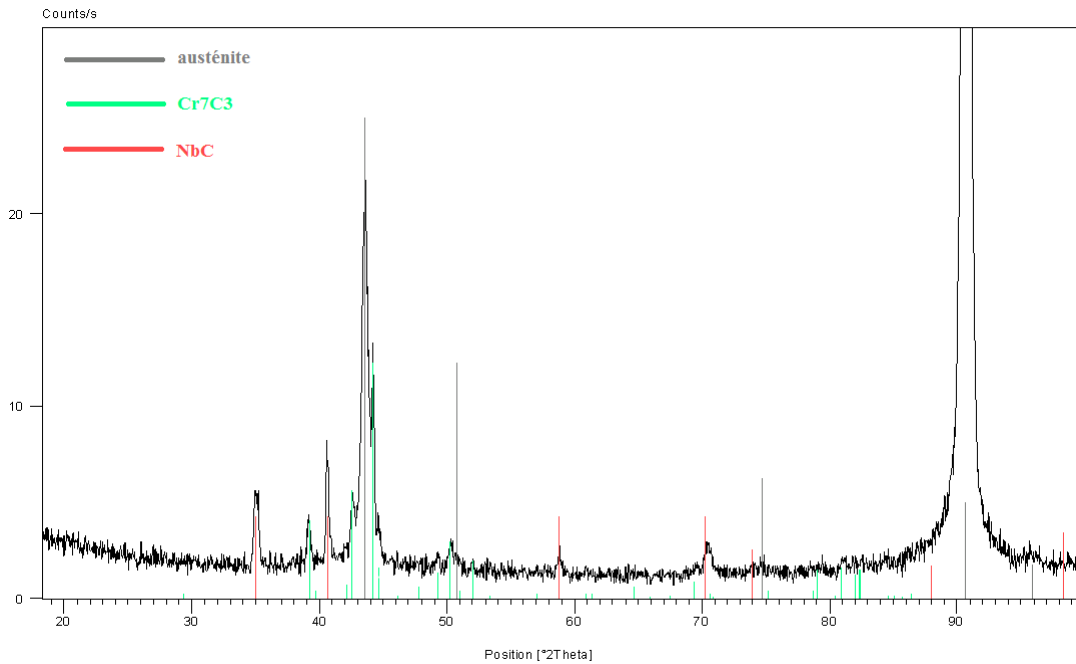
**Fig. III.6** Microstructure à l'état coulé de l'alliage « C ». Imagerie MEB, contraste des électrons rétrodiffusés.

La Fig. III.7 présente la microstructure de l'alliage « C » au grossissement 50000x. La matrice austénitique semble libre de toute précipitation secondaire au voisinage des carbures primaires.



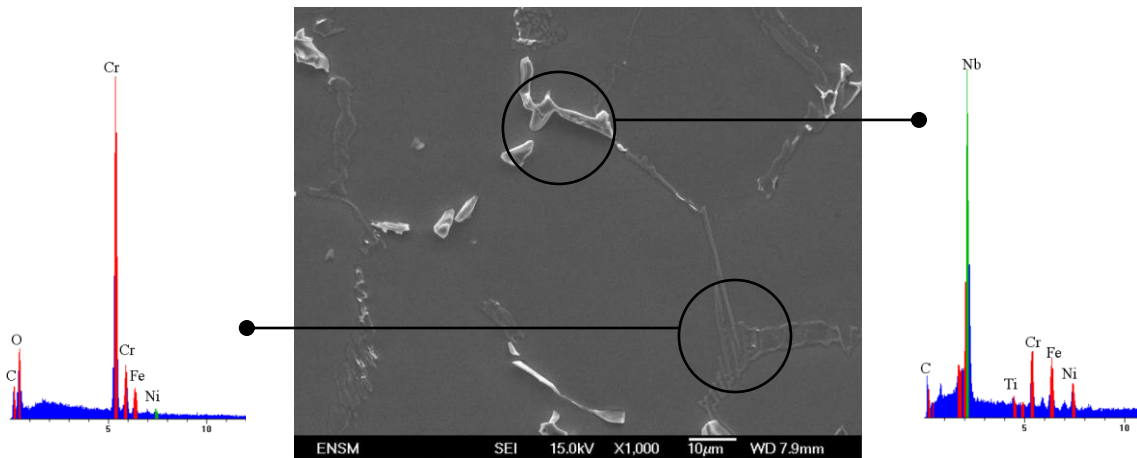
**Fig. III.7** Microstructure à l'état coulé de l'alliage C, imagerie MEB, contraste des électrons secondaires.

La nature des phases présentes dans l'alliage « C » a été vérifiée par la diffraction des rayons X sur un échantillon massif et sur une poudre obtenue par la dissolution électrolytique de la matrice. Le spectre présenté sur la Fig. III.8 montre les résultats d'une mesure réalisée sur un échantillon massif : il indique la présence de l'austénite, du  $M_7C_3$  et du NbC. La mesure sur la poudre confirme la présence du  $M_7C_3$  et NbC dans la microstructure initiale de l'alliage « C ».



**Fig. III.8** Diffraction des rayons X sur un échantillon massif de l'alliage « C ». La couleur rouge correspond au carbure NbC, la couleur verte au Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et la couleur grise à l'austénite.

La composition chimique des phases a été analysée par l'EDX (Fig. III.9). Le carbure riche en niobium apparaît en blanc et le carbure riche en chrome apparaît en gris foncé, les numéros atomiques du Nb et Cr étant respectivement 41 et 24.



**Fig. III.9** Enrichissement en éléments d'alliage de deux carbures primaires. EDX MEB.

Le carbure riche en chrome contient de faibles quantités de fer et de nickel. Afin de vérifier que le signal de ces éléments ne provient pas de la matrice, nous avons comparé la proportion entre le Fe et Ni dans le précipité et dans la matrice. Sur la base de ces analyses nous avons pu confirmer que le fer mesuré provient du précipité. Les analyses chimiques locales donnent les

compositions approximatives de deux carbures :  $\text{Cr}_{6,6}\text{Fe}_{0,4}\text{C}_3$  et  $\text{Nb}_{0,84}\text{Ti}_{0,16}\text{C}$ . Ces résultats ne peuvent être considérés qu'à titre indicatif vu la résolution de la méthode insuffisante par rapport à la taille de précipités.

Le modèle de Scheil-Gulliver prévoit une présence du  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  dès l'état coulé de l'alliage « C ». Cependant, nos résultats indiquent un refroidissement très rapide, empêchant à l'étape de solidification toute précipitation de  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , au moins dans une quantité permettant sa détection par la diffraction des rayons X.

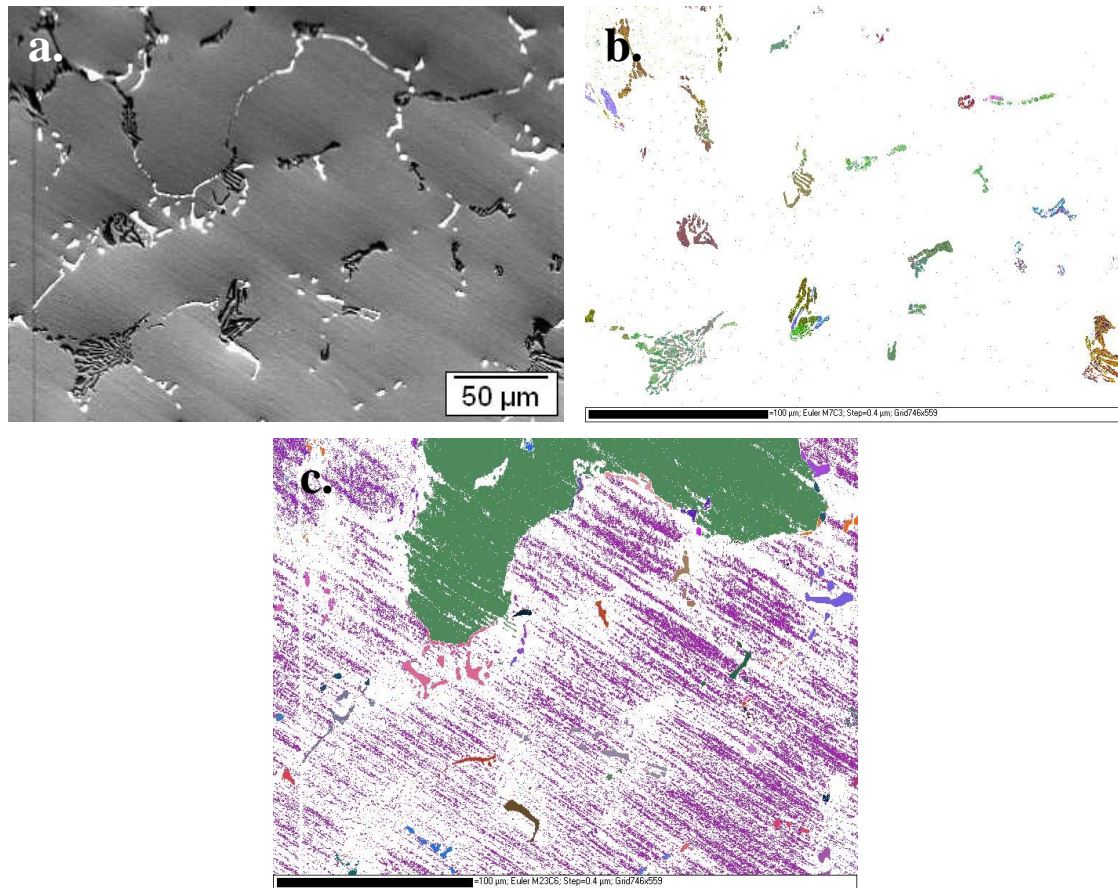
L'analyse des carbures primaires au MET n'a pas été possible vu l'épaisseur de ces précipités trop importante. De plus, la caractéristique propre du MET est une faible statistique. Pour cette raison, nous avons préféré de tenter l'identification de ces carbures par la méthode EBSD. L'emploi de cette technique permettrait de vérifier la structure cristalline des carbures de chrome à l'échelle du MEB. Les carbures  $\text{M}_7\text{C}_3$  et  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  possèdent deux structures différentes (Tableau III.1). De plus, en contraste des électrons rétrodiffusés, ils se distinguent facilement du NbC. En effet, une telle analyse devrait être *a priori* faisable.

Phase	Structure	Paramètre de maille (Å)
austénite	cfc	a=3,59
NbC	cfc	a=4,43
$\text{M}_7\text{C}_3$	orthorhombique	a=7,02, b=12,15, c=4,53
$\text{M}_{23}\text{C}_6$	cfc	a=10,63

**Tableau III.1** Données cristallographiques des phases en présence.

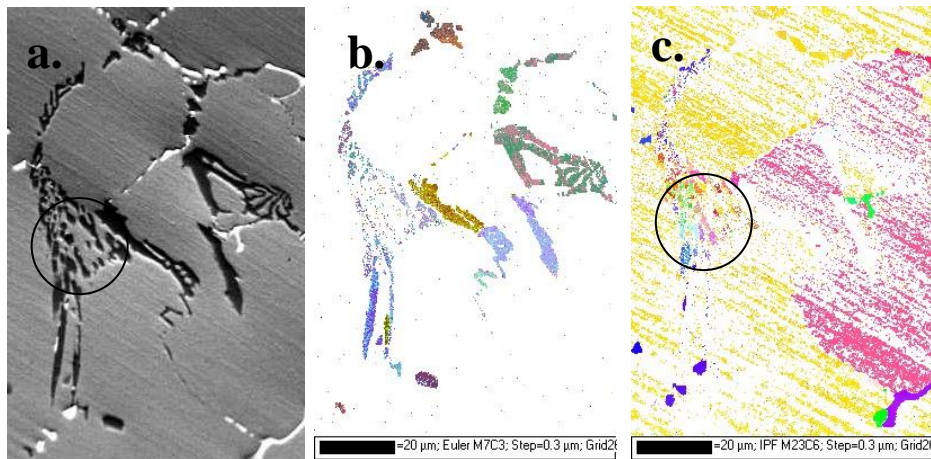
Cependant, l'analyse des carbures primaires dans la microstructure initiale de l'alliage s'est révélée être en réalité très complexe. Premièrement, il est pratiquement impossible de distinguer les carbures NbC de l'austénite, les deux phases étant de type cfc et possédant un paramètre de maille proche. Deuxièmement, dans la plupart des cas, nous n'avons pas pu distinguer le  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  de l'austénite malgré la différence importante de leur paramètre de maille.

Les seuls résultats satisfaisants sont présentés sur les Fig. III.10 et III.11. La Fig. III.10 permet de comparer la zone d'intérêt en contraste des électrons rétrodiffusés avec l'indexation de la phase  $\text{M}_7\text{C}_3$ . Sur la Fig. III.10 b. les couleurs correspondent à des orientations différentes du carbure. En effet, nous pouvons constater que la phase « noire », donc la phase riche en chrome, est presque entièrement indexée en tant que le  $\text{M}_7\text{C}_3$ . La phase indexée en tant que le  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  est en vérité la matrice et le NbC.



**Fig. III.10** Identification des carbures par EBSD dans la microstructure initiale de l'alliage « C » : **a.** zone analysée, imagerie MEB en contraste des électrons rétrodiffusés, **b.** carbure  $M_7C_3$ , **c.** carbure  $M_{23}C_6$  en contraste des angles d'Euler.

La Fig. III.11 présente le résultat d'une autre identification des phases par l'EBSD à une échelle plus fine. La phase indexée en tant que  $M_{23}C_6$  correspond également à la phase « noire » donc riche en chrome (comparaison de la zone encerclée sur la Fig. III.11 a. et c.). Dans cette zone, les carbures indexés comme  $M_{23}C_6$  sont fragmentés. Il est en effet possible qu'une petite partie de carbures primaires de chrome à l'état coulé soit de type  $M_{23}C_6$ . Cette quantité doit être faible vu que ce carbure n'a pas été détecté lors de l'analyse de la poudre de résidus par la diffraction des rayons X.



**Fig. III.11** Identification des carbures par EBSD dans la microstructure initiale de l'alliage « C » : **a.** zone analysée, imagerie MEB en contraste des électrons rétrodiffusés, **b.** indexation du carbure  $M_7C_3$ , **c.** indexation du  $M_{23}C_6$ . EBSD.

Après cette présentation de l'état initial de notre matériau, nous nous intéressons à l'étude des effets des conditions de traitements thermiques sur la microstructure de l'alliage « C ».



## Chapitre IV Traitements courts

Lors d'un vieillissement à 700-1040°C, l'alliage s'approche de son état d'équilibre ce qui se traduit principalement par une transformation des carbures de chrome  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ . Le carbure  $M_7C_3$  est plus riche en carbone et moins riche en chrome que le carbure  $M_{23}C_6$ . La transformation des carbures ayant un caractère diffusif, elle exige, d'une part, l'expulsion du carbone depuis des carbures  $M_7C_3$  et d'autre part, l'apport de chrome en provenance de la matrice. Le carbone, un élément interstitiel, diffuse beaucoup plus rapidement dans l'austénite que le chrome : dans l'austénite le coefficient de diffusion des éléments interstitiels est d'environ cinq ordres plus important que le coefficient de diffusion des éléments de substitution [Ron11]. La solubilité du carbone, quant à elle, est faible dans l'austénite dans tout le domaine d'existence de la phase solide. Le Tableau IV.1 montre les résultats du calcul de la teneur d'équilibre en carbone dans la matrice austénitique correspondant à l'alliage « C » : elle ne dépasse pas 10 ppm en-dessous de 900°C et ne vaut que 260 ppm à 1100°C.

Température (°C)	Solubilité de C dans $\gamma$ (ppm at.)
700	2
800	7
900	20
1000	70
1100	260

**Tableau IV.1** Solubilité du carbone dans l'austénite à l'état d'équilibre calculée pour la composition chimique de l'alliage « C » via le logiciel Thermo-Calc.

En effet, la transformation des carbures de chrome à l'état solide résulte en une fine précipitation secondaire qui constituera un élément de renforcement de la matrice. Afin de mieux comprendre l'effet de cette précipitation sur le comportement en fluage de l'alliage étudié et pour proposer une optimisation de sa microstructure, une connaissance détaillée des structures vieilles nous sera nécessaire. Au cours de cette étude, nous avons effectué des traitements thermiques dans une vaste gamme de températures sans sollicitation mécanique. La plupart des traitements ont duré 100 h. Le choix des températures est dicté principalement par les conditions de travail des tubes, se caractérisant par un gradient de températures important le long de l'élément. C'est pour cela que dans ce qui suit, nous présenterons l'effet de la température sur l'évolution microstructurale dans la gamme de températures s'étendant de 700 à 1040°C. Nous nous sommes également intéressés à la cinétique isotherme de

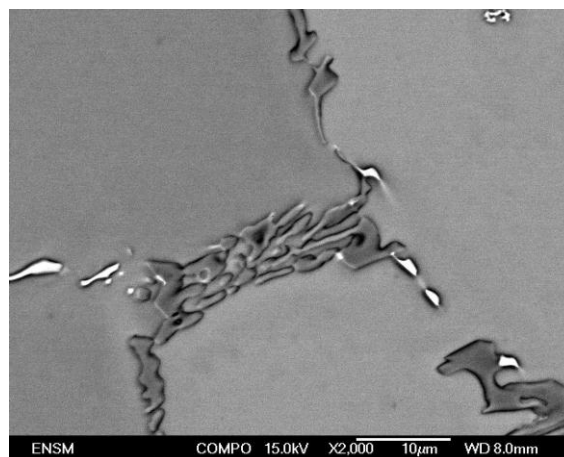


précipitation aux températures 700, 980 et 1040°C correspondant à la température la plus basse atteinte, la température de service et la température de surchauffe.

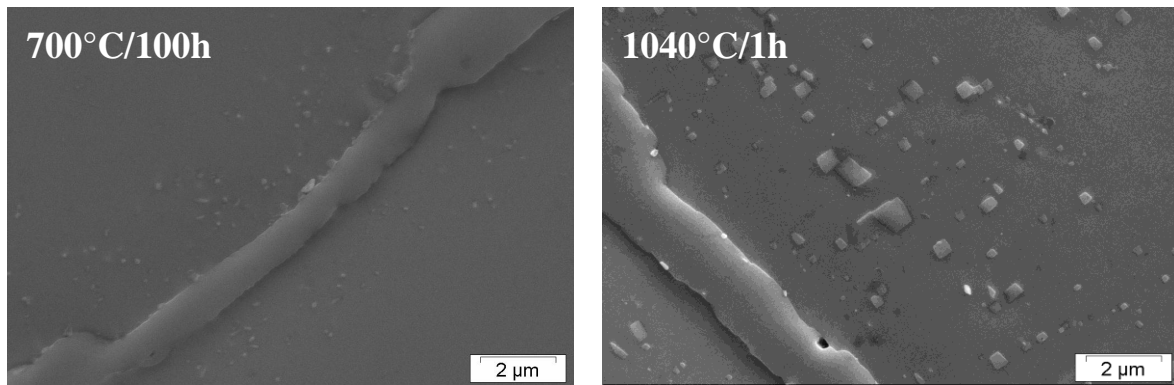
Ce chapitre est construit en deux parties principales qui restent fortement liées. Dans un premier temps, les résultats des observations en microscopie électronique à balayage seront présentés. Le MEB nous a permis d'effectuer des observations générales à une échelle allant d'une cinquantaine de nanomètres à quelques micromètres. L'avantage de cette méthode est une bonne statistique des observations effectuées. Dans la seconde partie, nous présenterons des apports de la microscopie électronique en transmission. Grâce au MET, nous avons pu effectuer les observations à une échelle beaucoup plus fine ainsi que, par la voie de diffraction et d'analyse chimique locales, identifier les précipités.

#### ***IV.1 Caractérisation globale des structures vieilles : « échelle du MEB »***

La cinétique de la transformation des carbures primaires  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  contrôle la précipitation secondaire car cette dernière ne peut pas se produire sans apport de carbone. La transformation peut avoir lieu à toute température en dessous de 1200°C (Fig. III.4, le diagramme de stabilité du  $M_7C_3$  et  $M_{23}C_6$ ). Cependant plus la température est basse, plus la cinétique de la transformation est lente. A titre d'exemple, les Fig. IV.1 et IV.2 montrent des structures vieilles à des températures différentes. Après un traitement de 2 heures à 700°C, la microstructure observée au MEB est très proche de celle de l'état coulé (Fig. IV.1). Au bout de 100 heures à 700°C, nous observons des précipités secondaires de taille nanométrique, tandis qu'une heure de traitement à 1040°C suffit pour que les précipités atteignent une taille micrométrique (Fig. IV.2).

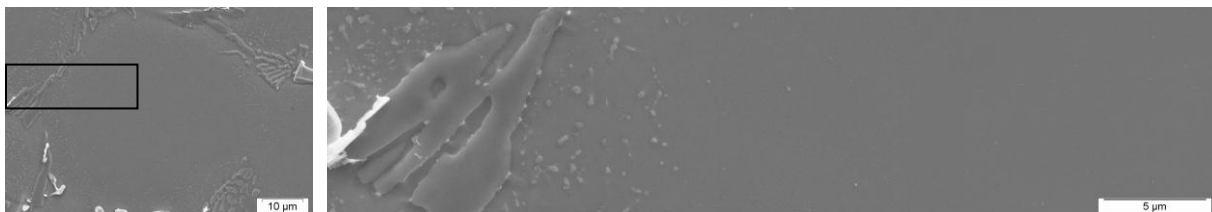


**Fig. IV.1** Etat de la microstructure après un recuit de 2 h à 700°C. Imagerie MEB en contraste des électrons rétrodiffusés.



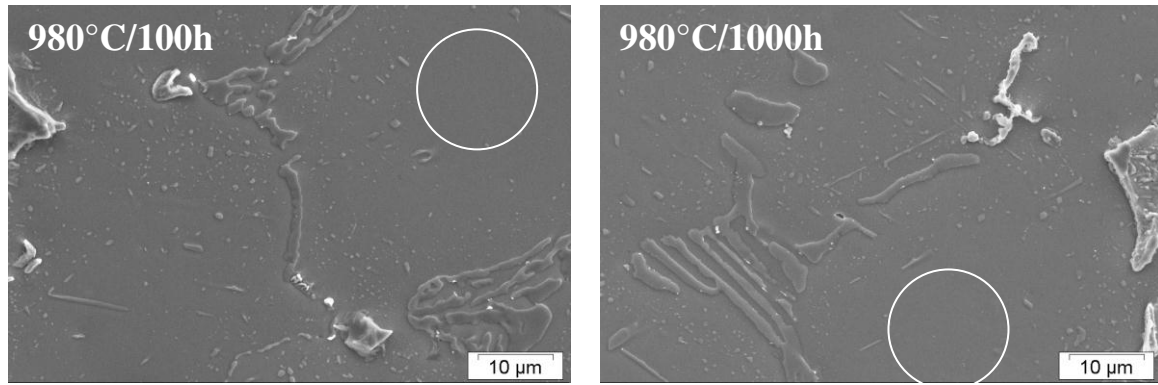
**Fig. IV.2** Effet de la température sur l'état de la précipitation secondaire. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

Lors d'un vieillissement, le carbone diffuse depuis des carbures primaires de chrome  $M_7C_3$  vers le centre des cellules dendritiques. Il en résulte une hétérogénéité de la précipitation secondaire : la présence de précipités n'est observée que dans une zone proche des précipités primaires. L'épaisseur de cette zone que nous allons appeler la zone de précipitation secondaire (ZPS) dépend des conditions thermiques du traitement : par exemple, après 100 h de traitement à 750°C, l'épaisseur de la ZPS ne vaut que quelques micromètres (Fig. IV.3). Notons cependant qu'il s'agit d'une observation en MEB qui ne permet pas d'exclure la présence de précipités plus fins dans la zone plus éloignée des carbures primaires.



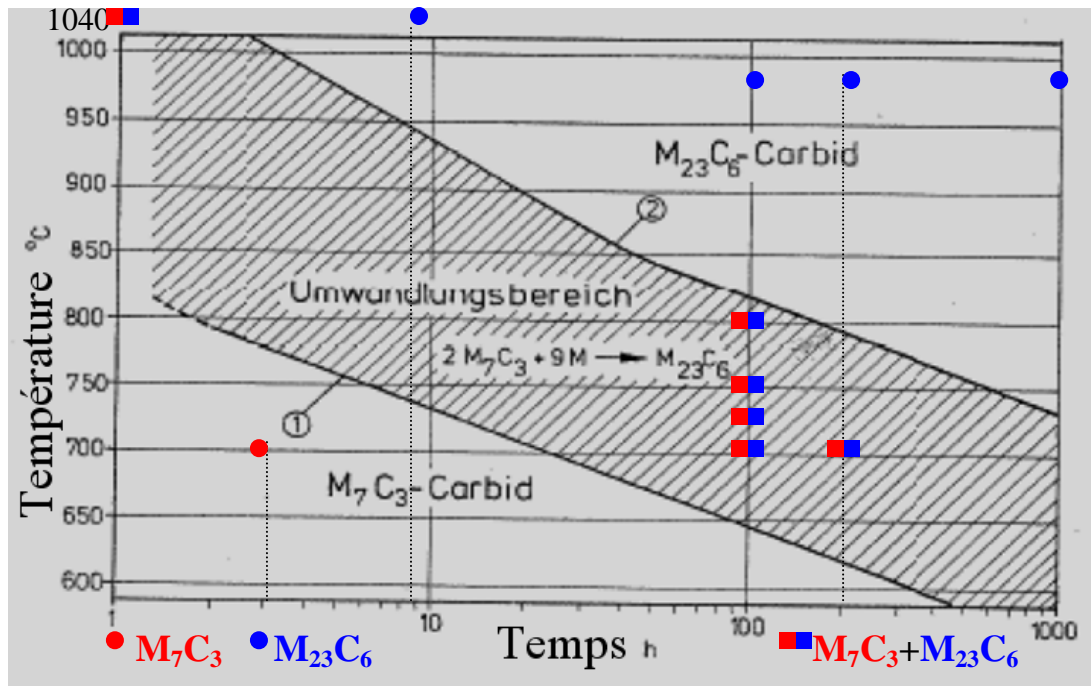
**Fig. IV.3** Hétérogénéité de la précipitation secondaire à travers l'épaisseur d'une cellule. Microstructure vieillie à 750°C durant 100 h. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

A la température de service, proche de 980°C, la cinétique de la précipitation est accélérée. Cependant, nous constatons à l'aide d'un MEB qu'au bout de 100 h et même après 1000 h de vieillissement à cette température, des cellules ne sont pas encore complètement envahies par la précipitation, comme le montre la Fig. IV.4. Sur cette figure, les cercles blancs indiquent les zones où les précipités ne sont pas présents.



**Fig. IV.4** Hétérogénéité de la précipitation secondaire après des traitements à 980°C. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires. Les cercles blancs indiquent les zones où les précipités ne sont pas présents à l'échelle du MEB.

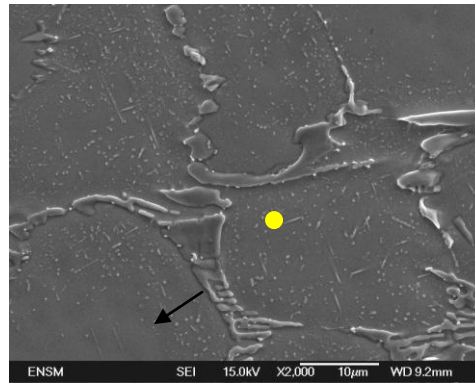
Les résultats de la diffraction des rayons X sur les poudres obtenues par la dissolution électrolytique de la matrice sont présentés sur la Fig. IV.5 (les spectres de diffraction sont disponibles dans l'Annexe 1). Seuls les carbures de chrome  $\gamma$  sont représentés puisque nous avons constaté la présence du NbC dans tous les échantillons analysés. Les résultats obtenus au cours de notre étude sont comparés avec un diagramme TTT de la transformation  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  pour un alliage HP, nommé 1.4857. Sa composition chimique est proche de celle de l'alliage « C », la seule différence significative étant la présence de niobium dans ce dernier [Ayd92]. Les analyses confirment l'évolution des carbures allant du  $M_7C_3$  (état initial) vers le  $M_{23}C_6$  qui est stable à toutes les températures de vieillissement. Cette transformation est lente : entre 700 et 800°C même après 100 heures de recuit, le carbure  $M_7C_3$  reste toujours présent. Par contre, au bout de 100 heures à 980°C, la transformation est complète. A 1040°C, la cinétique de transformation est encore plus accélérée : il suffit de 9 h de vieillissement pour que le carbure  $M_{23}C_6$  soit le seul à être observé. Nos points expérimentaux sont en accord avec le diagramme TTT de l'alliage HP nommé 1.4857. Nous pouvons donc constater qu'un ajout de niobium ne change pas la cinétique de la transformation de carbures  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ . En revanche, sa présence limite certainement la quantité des carbures de chrome, le niobium étant un élément fort carburigène.



**Fig. IV.5** Carbures de chrome  $M_7C_3$  et  $M_{23}C_6$  présents dans des microstructures vieilles de l'alliage « C » en fonction des conditions de traitement thermique. Résultats de la diffraction des rayons X sur des poudres obtenues par la dissolution électrolytique de la matrice. Confrontation avec la courbe TTT pour un alliage 1.4857 (en % massiques : 0.37% C, 2.22% Si, 0.59% Mn, 24.8% Cr, 34.05% Ni) [Ayd92].

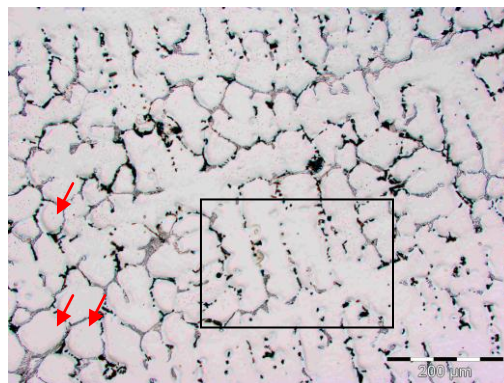
#### IV.1.1 Largeur de la zone de précipitation secondaire

L'effet des conditions thermiques (la température et le temps de vieillissements) sur la largeur de la zone de précipitation secondaire (ZPS) a été étudié. Pour chaque état microstructural, dix images MEB ont été analysées, une dizaine de mesures sur chaque image étant prise. Les zones de mesures correspondent à des formes de l'interface planes entre le carbure et la matrice. Les mesures ont été effectuées dans la direction perpendiculaire à l'interface comme l'indique la flèche noire sur la Fig. IV.6. Il est à noter que plus une cellule est petite, plus elle est envahie facilement par la précipitation car le volume de la matrice est faible par rapport au volume des carbures qui l'entourent (Fig. IV.6 point jaune).



**Fig. IV.6** Procédure de mesure de l'épaisseur de la ZPS : sa valeur est la distance depuis un ancien carbure primaire sur laquelle la précipitation secondaire est observée à l'échelle du MEB. Le point jaune indique une petite cellule entièrement envahie par la précipitation. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

La microstructure de l'alliage « C » est en effet très hétérogène. La taille des cellules dendritiques varie de 10 à quelques dizaines de micromètres, la largeur moyenne des cellules étant d'environ 40µm. Les images MEB correspondent à une section de l'échantillon où certaines cellules apparaissent sous formes régulières et bien « fermées » par un réseau presque continu de carbures primaires (Fig. IV.7 flèches rouges). En revanche, d'autres sont mal définies comme dans la zone dans le rectangle sur la Fig. IV.7.

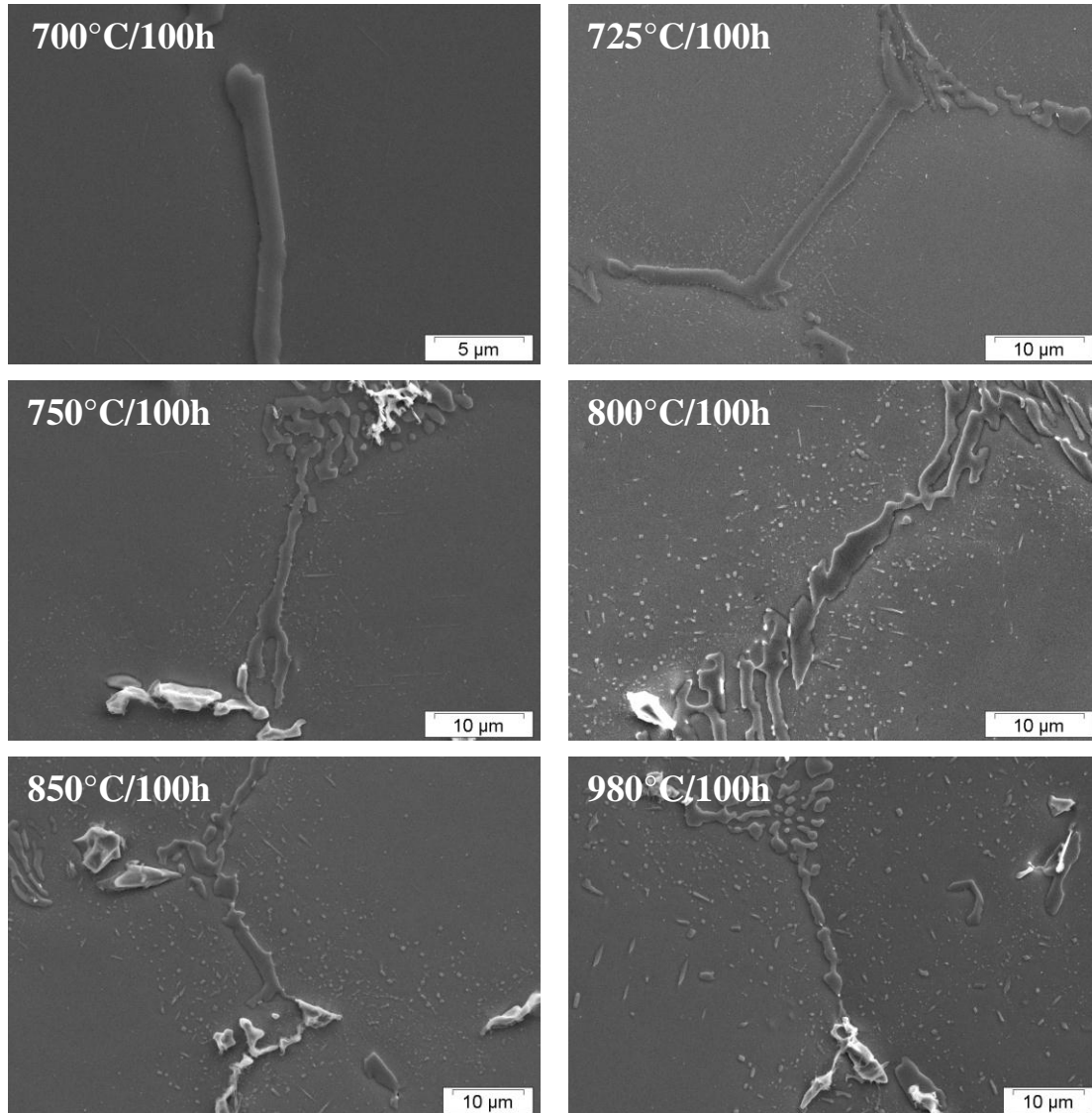


**Fig. IV.7** Hétérogénéité microstructurale. Les flèches rouges montrent les cellules « fermées » par un réseau de carbures primaires. Le rectangle indique une zone où les cellules sont mal définies. Imagerie optique.

Pour les statistiques présentées ci-après, seulement des cellules bien définies, fermées et d'une taille de quelques dizaines de micromètres ont été prises en compte.

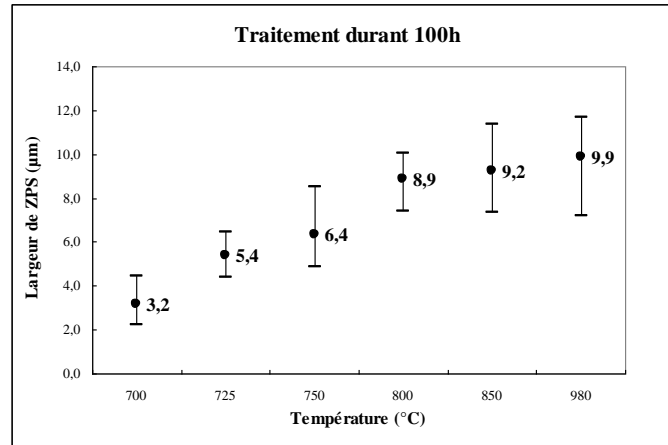
#### IV.1.1.1 Effet de la température de recuit

Les microstructures ayant subi un recuit durant 100 h à des températures diverses sont présentées sur la Fig. IV.8. Les résultats des mesures de la ZPS sont quantifiés sous forme graphique sur la Fig. IV.9.



**Fig. IV.8** Influence de la température sur la largeur de la ZPS. Traitements thermiques durant 100 heures dans la gamme de températures s'étendant de 700 à 980°C. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

La précipitation secondaire dans la microstructure vieillie à 700°C durant 100 h est à peine perceptible à l'échelle de nos observations, la largeur moyenne de la ZPS étant de 3.2 μm. La ZPS s'élargit avec la température en doublant à 750°C pour le même temps de traitement. Des traitements à 800-980°C conduisent à une apparition d'une ZPS de l'épaisseur de 9 à 10 μm ce qui correspond à la mi-distance entre le carbure primaire et le centre d'une cellule de taille moyenne.



**Fig. IV.9** Influence de la température du vieillissement sur la largeur de la zone de précipitation secondaire (ZPS). Temps de recuit: 100 h. Pour chaque température, 10 mesures sur chacune de 10 images MEB ont été réalisées.

Essayons de relier l'épaisseur de la ZPS avec les conditions de diffusion de carbone. La largeur de la ZPS dépend entre autres du coefficient de diffusion du carbone dans la matrice austénitique. Malheureusement, les données expérimentales sont rares dans la littérature surtout lorsqu'il s'agit d'une austénite fort alliée. Le Tableau IV.2 présente quelques valeurs du coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite en fonction de la température et de la composition chimique d'alliage [Bab95], [Kal71]. Notons que la diffusion de carbone dans l'alliage contenant le chrome est ralentie par rapport à l'alliage sans chrome (étude de Babu et al. [Bab95]). En effet, le chrome, parmi d'autres éléments comme le manganèse et le molybdène, contribue à une augmentation de l'énergie d'activation de diffusion du carbone dans l'austénite, tandis que le nickel provoque sa diminution [Geg12].

$D_c$ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )					
alliage (% mass.)	900°C	950°C	1000°C	1100°C	Réf.
Fe-0,2% C			$2,21 \times 10^{-7}$	$6,12 \times 10^{-7}$	[Bab95]
Fe-4%Ni-0,2%C			$2,65 \times 10^{-7}$	$6,54 \times 10^{-7}$	
Fe-2,5%Cr-0,2%C			$0,41 \times 10^{-7}$	$1,19 \times 10^{-7}$	
Fe-0,4% C	$1,48 \times 10^{-7}$	$2,58 \times 10^{-7}$	$3,81 \times 10^{-7}$	$7,88 \times 10^{-7}$	[Kal71]

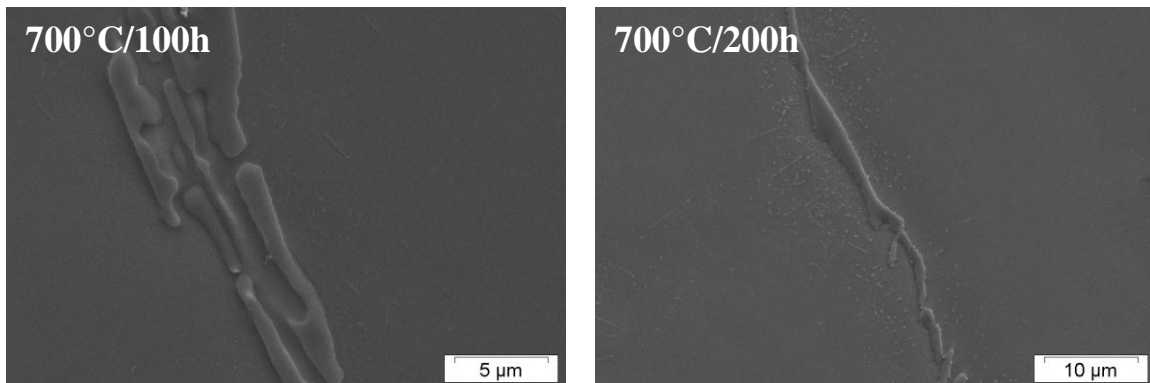
**Tableau IV.2** Valeurs du coefficient de diffusion du carbone dans les alliages austénitiques.

Pour les processus diffusifs, nous pouvons obtenir une bonne approximation de la distance de diffusion à partir de l'équation  $x \approx \sqrt{2Dt}$ . Si pour notre cas nous intégrons une valeur du coefficient de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  et un temps de 100 h dans cette expression, nous obtiendrons une valeur d'environ 2000 µm. Une telle distance dépasse largement la taille

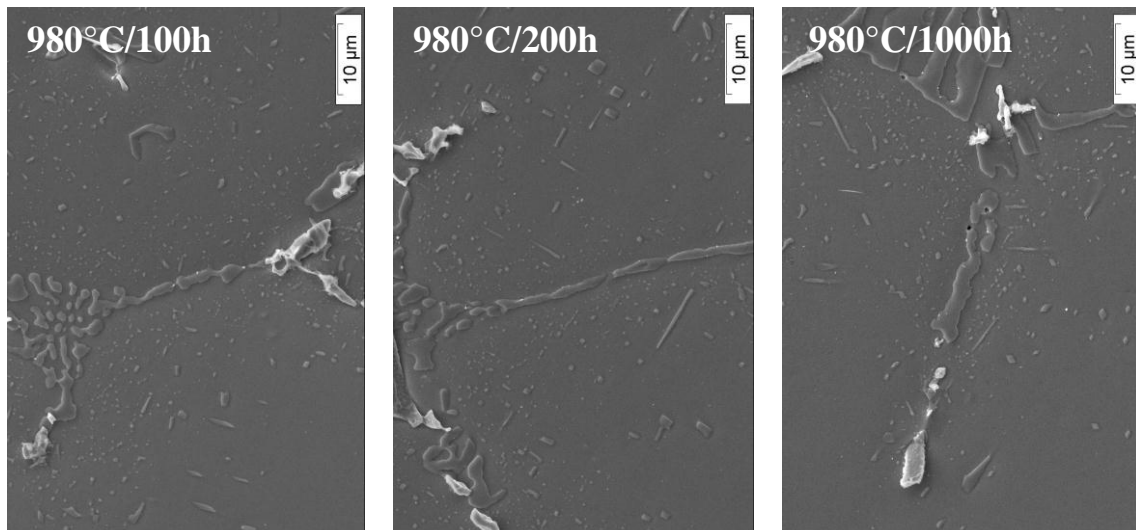
d'une cellule. Or, les largeurs de la ZPS mesurées sont en moyenne de quelques micromètres. Bien évidemment, cette différence traduit le fait que le carbone ne diffuse pas librement dans la matrice : sa solubilité dans l'austénite étant très faible, la formation des carbures se fait facilement. De plus, à cause de la compétition entre la croissance de précipités et la diffusion du carbone dans la matrice, il est probable que ce dernier participe à la croissance de germes déjà existants au lieu de diffuser vers le centre de cellule.

#### IV.1.1.2 Effet du temps de recuit

Les Fig. IV.10, IV.11 et IV.12 présentent l'effet de la durée de vieillissement sur les microstructures vieilles à 700, 980 et 1040°C et notamment sur la largeur de la ZPS. Les mesures seront résumées sur la Fig. IV.13.

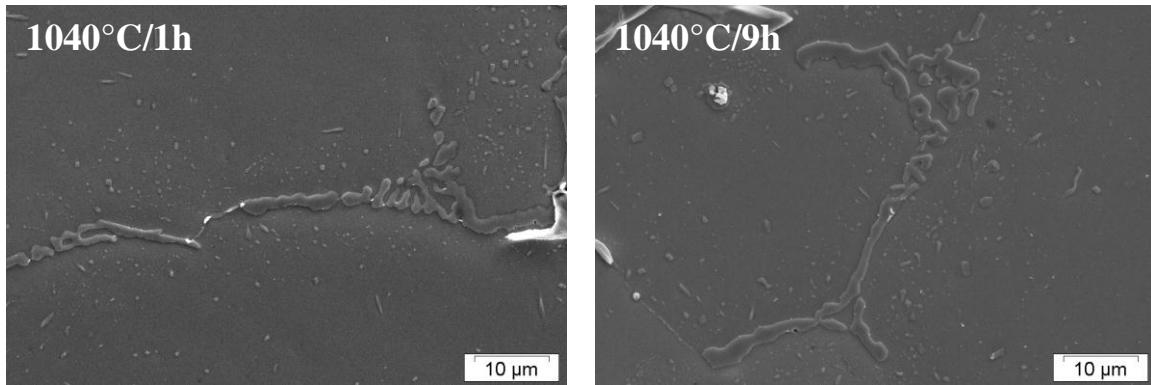


**Fig. IV.10** Influence du temps sur la largeur de la ZPS. Traitements thermiques durant 100 et 200 heures à 700°C. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

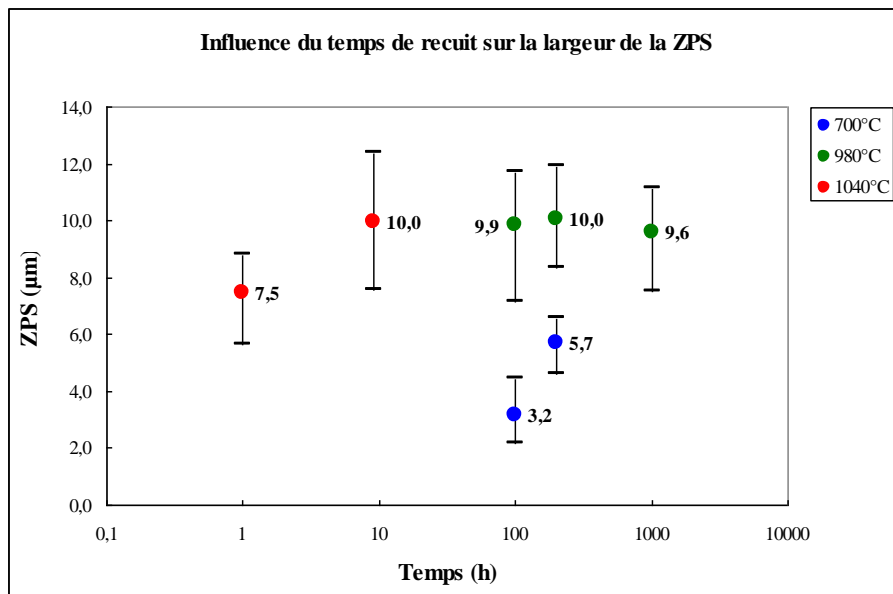


**Fig. IV.11** Influence du temps sur la ZPS. Traitements thermiques durant 100, 200 et 1000 heures à 980°C. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.





**Fig. IV.12** Influence du temps sur la ZPS. Traitements thermiques durant 100, 200 et 1000 heures à 980°C. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.



**Fig. IV.13** Influence du temps du vieillissement à 700, 980 et 1040°C sur la largeur de la zone de précipitation secondaire (ZPS). 10 mesures sur 10 images MEB pour chaque traitement thermique.

Nous constatons qu'à 700°C la valeur de la ZPS augmente en fonction du temps. La même tendance est observée à 1040°C, mais pour des durées de recuit nettement inférieures. Par contre, à 980°C, l'épaisseur de la ZPS reste quasi stable. Nous avons précédemment montré (Fig. IV.5) que la transformation des carbures primaires n'est pas achevée après des traitements à 700°C au bout de 100 et 200 h, ainsi qu'à 1040°C au bout d'une heure. En effet, après ces recuits, dans les microstructures respectives, il existe toujours une certaine quantité de carbures de type  $M_7C_3$ . Durant les vieillissements à 700°C et 1040°C prolongés au-delà de 100 et 1 h respectivement, les carbures restant du  $M_7C_3$  vont se transformer en  $M_{23}C_6$  en libérant le carbone. Par conséquent, la ZPS peut s'élargir dans les temps étudiés des

traitements à 700 et 1040°C. En revanche, à 980°C au bout de 100 h, la source de carbone étant épuisée, l'épaisseur de la ZPS ne change pas entre 100 et 1000 h de vieillissement.

A une température constante, pour une valeur du coefficient de diffusion du carbone donnée, il est possible de comparer des distances de diffusion de la manière suivante :

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{ZPS_1}{ZPS_2} = \frac{\sqrt{Dt_1}}{\sqrt{Dt_2}} = \sqrt{\frac{t_1}{t_2}}$$

Considérons l'évolution de l'épaisseur de la ZPS à 700 et 1040°C :

- à 700°C,  $\frac{ZPS_1}{ZPS_2} = \sqrt{\frac{200}{100}} = \sqrt{2} \approx 1.4$  et les valeurs mesurées moyennes de la ZPS après

100 et 200 heures de traitement donnent un rapport de 1.8

- à 1040°C,  $\frac{ZPS_1}{ZPS_2} = \sqrt{\frac{9}{1}} = 3$  tandis que les valeurs mesurées moyennes de la ZPS après

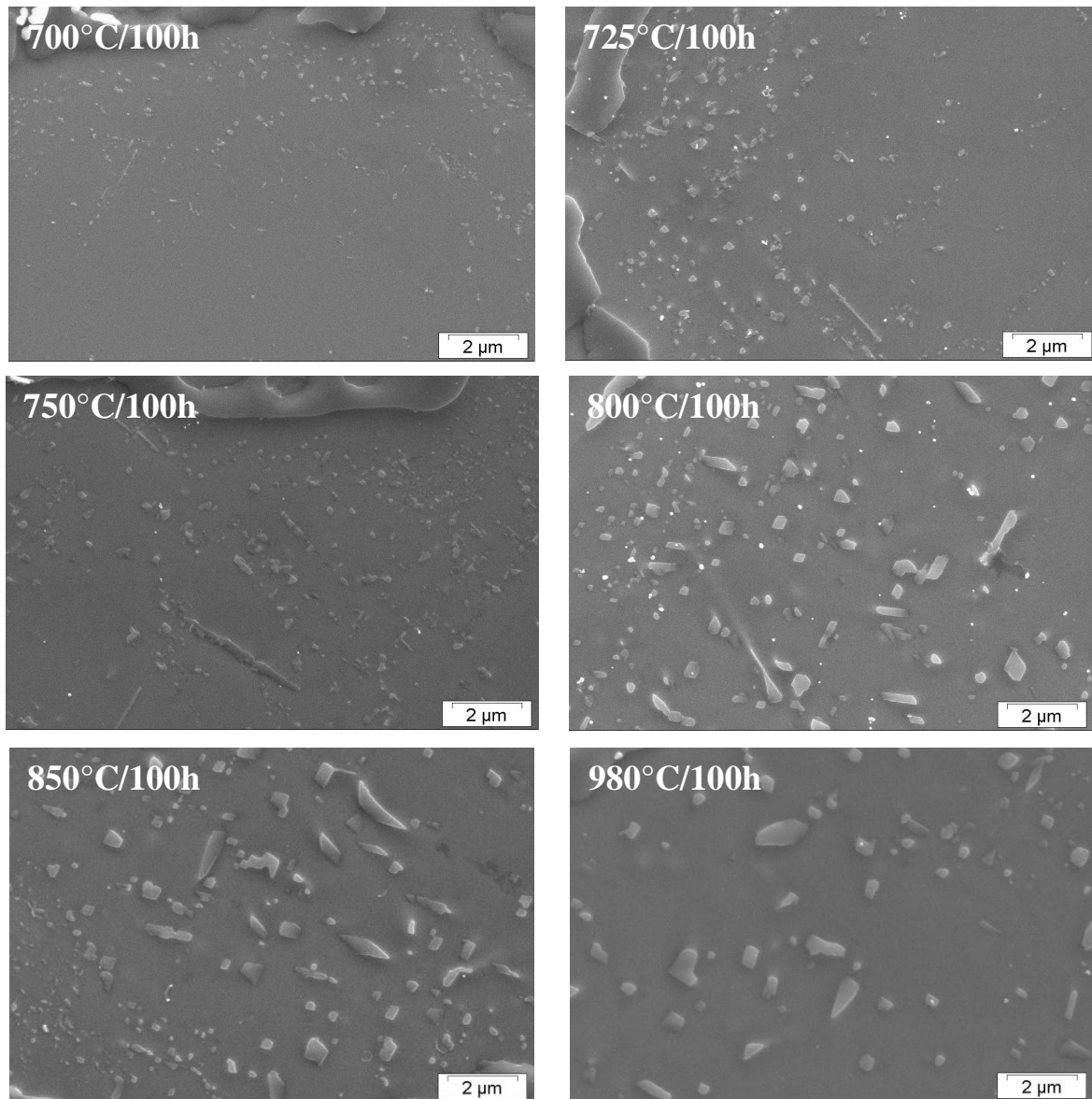
1 et 9 heures de traitement donnent un rapport de 1.3.

A 700°C, l'élargissement de la ZPS dépend du temps de vieillissement. En revanche, à 1040°C, le rapport calculé est plus important que le rapport mesuré des largeurs des ZPS. Notons qu'à 700°C, la croissance des précipités est moins intense qu'à 1040°C donc, en effet, la diffusion du carbone dans une zone plus éloignée d'anciens carbures primaires est plus probable.

## IV.1.2 Diamètre moyen des précipités

### IV.1.2.1 Effet de la température

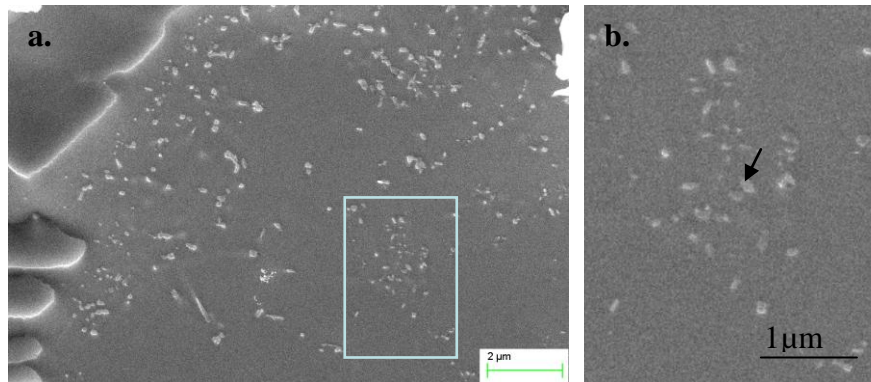
La Fig. IV.14 présente les microstructures vieilles pendant 100 h dans la gamme de températures s'étendant de 700 à 980°C. Les images ont été prises dans des zones proches des anciens carbures primaires où la précipitation secondaire est la plus avancée. Comme nous pouvons le constater, la taille et la densité de précipités dépendent fortement de la température de recuit. Afin d'étudier cet effet, la taille de précipités dans ces états microstructuraux a été calculée à partir des images provenant du MEB. Les images MEB ont été transformées en images binaires à l'aide du logiciel ImageJ afin de calculer l'aire de précipités. Sachant que la plupart des précipités prend la forme quasi carrée, le paramètre de comparaison sera la longueur de leur côté.



**Fig. IV.14** Influence de la température sur la taille des précipités. Traitements dans la gamme de températures 700-980°C durant 100 h. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

La distribution des tailles de précipités a été obtenue à partir de l'analyse de 3 images MEB au grossissement de 20000 fois pour chaque état microstructural. Ce grossissement étant assez important, il permet de quantifier des précipités de manière précise et avec une bonne statistique. Notons qu'à ce grossissement, les précipités les plus fins se distinguent bien de la matrice, donc leur nombre peut être calculé. En revanche, en ce qui concerne la quantification de l'aire de précipités, seuls les précipités supérieurs à  $0.01\mu\text{m}^2$  ont été mesurés : en dessous de ce seuil, la précision de l'estimation de leur aire devient insuffisante. A titre d'exemple, la flèche noire sur la Fig. IV.15 indique un précipité dont l'aire vaut  $0.01\mu\text{m}^2$ . L'omission des précipités les plus fins conduit évidemment à une surestimation du diamètre moyen de précipités. Notons cependant que le nombre de précipités dont le diamètre est inférieur

à 100 nm diminue avec la température de recuit (Fig. IV.14 et Tableau IV.3). En effet, cette erreur est la plus importante dans le cas des microstructures vieillies à des températures faibles, entre 700 et 800°C. Tous les précipités ont été pris en compte pour l'analyse de distribution de leurs tailles (les plus fins étant compris dans la classe regroupant les précipités de diamètre inférieur à 300 nm) ainsi que pour l'estimation de la densité surfacique de précipités.



**Fig. IV.15** Finesse de la microstructure vieillie à 700°C durant 100 h: *a.* exemple d'une image analysée, *b.* détail de la microstructure indiqué sur l'image *a.*

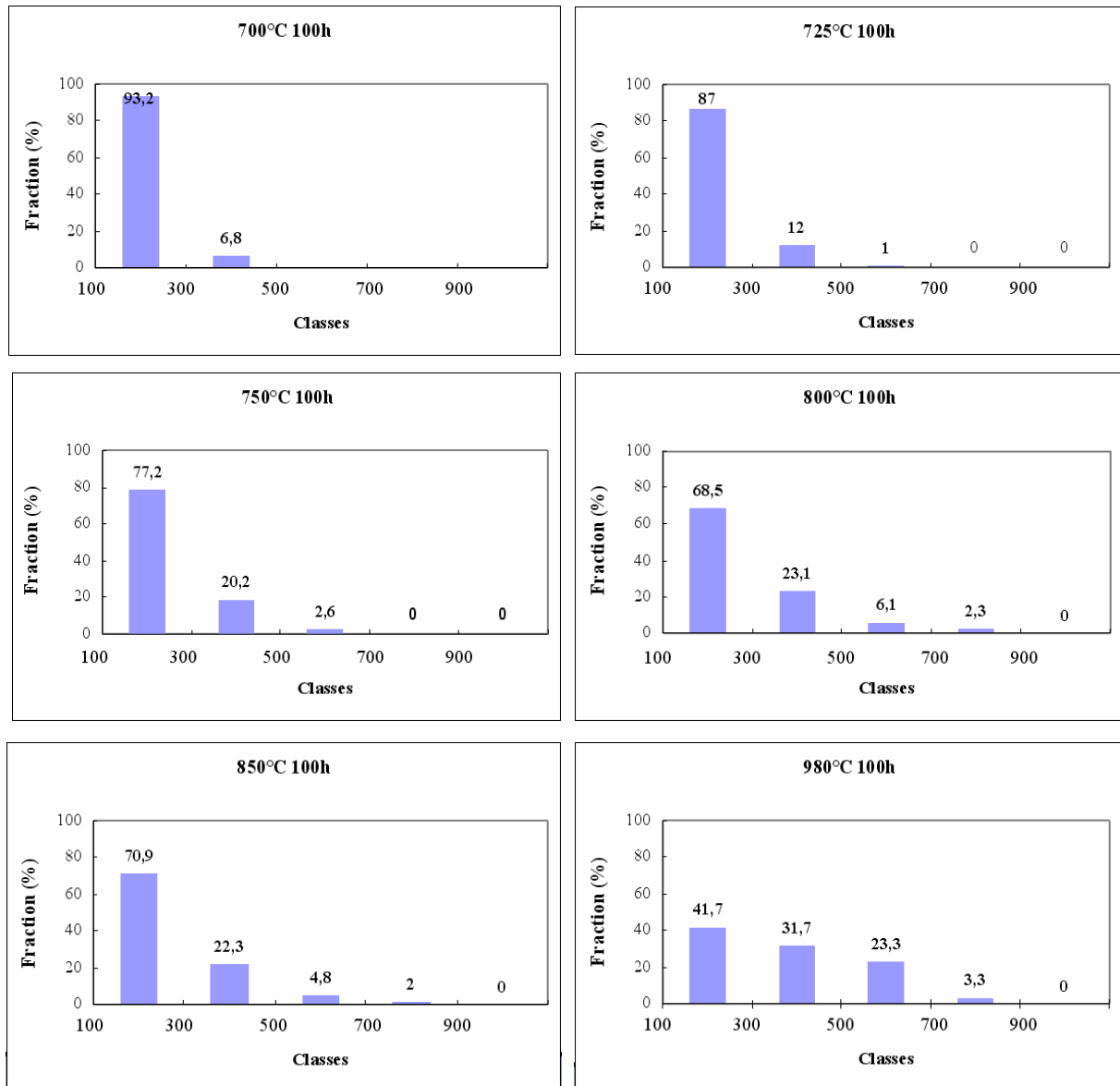
	700°C	725°C	750°C	800°C	850°C	980°C
Pourcentage de précipités dont $d \leq 100$ nm	6,2	7,6	6,3	6,4	3,4	1,6

**Tableau IV.3** Pourcentage de précipités inférieurs à 100 nm dans les microstructures étudiées.

Les histogrammes sur la Fig. IV.16 montrent l'évolution de diamètre moyen des précipités en fonction de la température. Les précipités ont été regroupés en classes selon leur taille: la première correspond aux précipités dont le diamètre moyen est inférieur ou égal à 300 nm, la deuxième classe regroupe les précipités dont le diamètre moyen se situe entre 300 et 500 nm et ainsi de suite. Les histogrammes présentent la fraction de précipités dans chacune des classes.

Après le traitement à 700°C, 93.2% de tous les précipités constituent les précipités les plus fins. Les précipités restants représentent des tailles inférieures à 500 nm. En augmentant la température, ces proportions changent : la fraction des plus petits précipités baisse au profit des précipités plus gros due à leur croissance. En même temps, nous observons une apparition de précipités dans la troisième et la quatrième classe. La distribution de tailles des précipités s'élargit avec la température. Dans la gamme de basses températures 700-750°C, la précipitation secondaire est très fine et uniforme ; les précipités dont le diamètre excède

500 nm sont soit absents (700°C), soit peu nombreux (725 et 750°C). A 800 et 850°C, une hétérogénéité de précipitation secondaire est observée : de très fins précipités et de gros précipités coexistent dans une cellule. Ces caractéristiques sont bien visibles sur la Fig. IV.14. Finalement, à 980°C, la précipitation secondaire est majoritairement constituée des précipités de diamètre supérieur à 300 nm.



**Fig. IV.16** Distribution des tailles des précipités après des recuits de 100 heures dans la gamme de températures de 700 à 980°C.

La Fig. IV.17 présente le diamètre moyen des précipités dans les états microstructuraux ayant subi un recuit de 100 h. Bien évidemment, ce diamètre augmente avec la température : entre 700 et 980°C sa valeur double. Notons que dans les microstructures dans lesquelles la fraction de précipités inférieurs à 100 nm est significative, le diamètre

moyen est surestimé : en effet, la différence entre 980°C et de basses températures peut être encore plus flagrante.

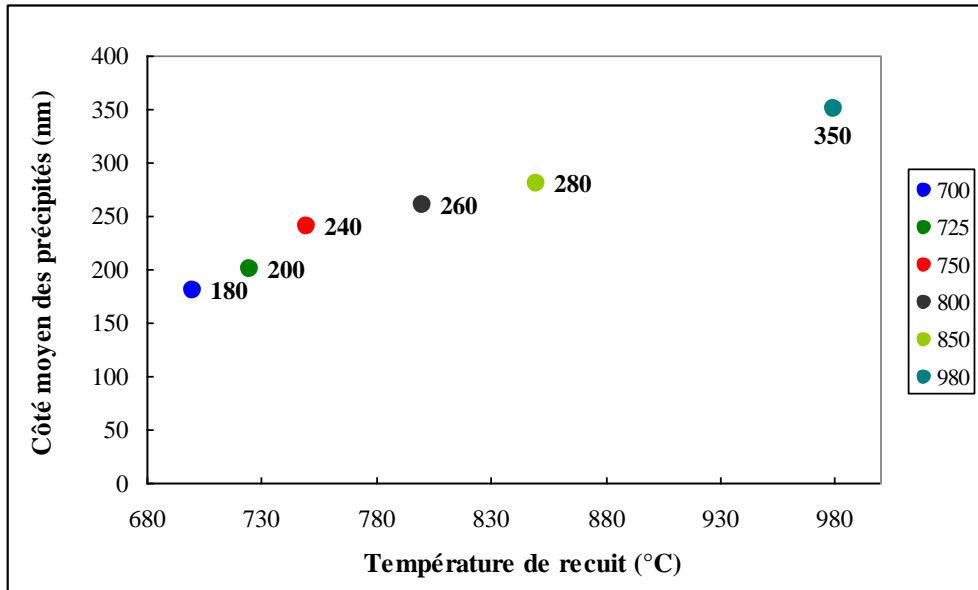


Fig. IV.17 Influence de la température sur le diamètre moyen des précipités. Recuit de 100 h à 700-980°C.

#### IV.1.2.2 Effet du temps du recuit

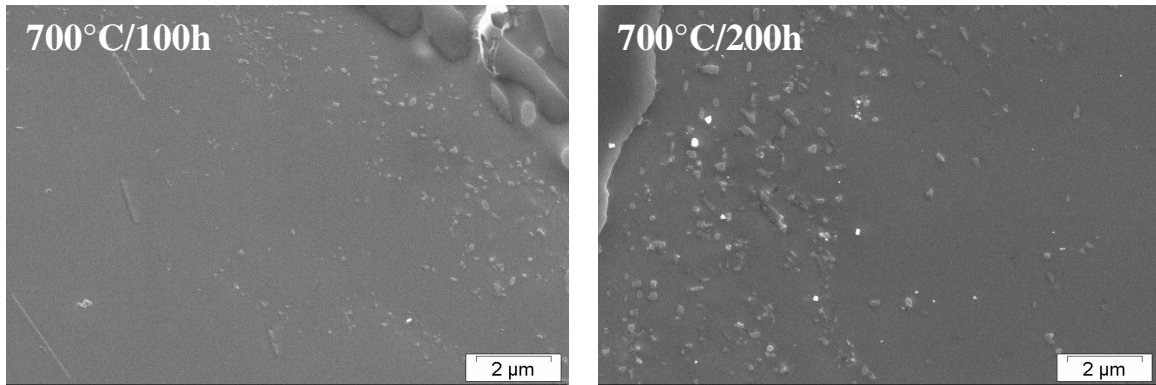
Nous nous sommes intéressés aux effets du temps sur la taille des précipités à trois températures différentes : 700, 980 et 1040°C. La température 700°C est représentative du comportement à basse température, tandis que 980°C est proche des conditions de service. Afin de caractériser les effets potentiels d'une surchauffe, la cinétique de précipitation à 1040°C a été aussi analysée. Les Fig. IV.18, IV.19 et IV.20 représentent les états microstructuraux et les Fig. IV.21, IV.22 et IV.23 leur analyse après des traitements suivants :

- 700°C : 100 et 200 h
- 980°C : 100, 200 et 1000 h
- 1040°C : 1 et 9 h

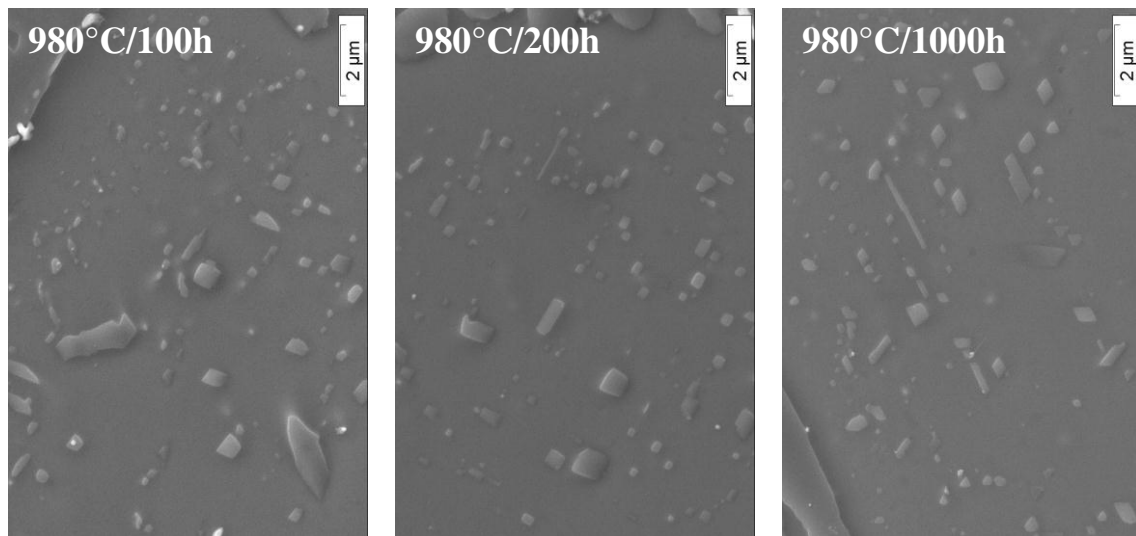
Notons les échelles du temps différentes: les recuits à 1040°C ont duré seulement 1 et 9 h. Le Tableau IV.4 contient le pourcentage de précipités inférieurs à 100 nm : sauf pour le cas de la microstructure vieillie à 700°C durant 100 h, cette valeur ne dépasse pas 3%.

	700°C 100h	700°C 200h	980°C 100h	980°C 200h	980°C 1000h	1040°C 1h	1040°C 9h
Pourcentage de précipités dont $a \leq 100$ nm	6,20	2,60	1,60	1,25	1,30	1,28	1,00

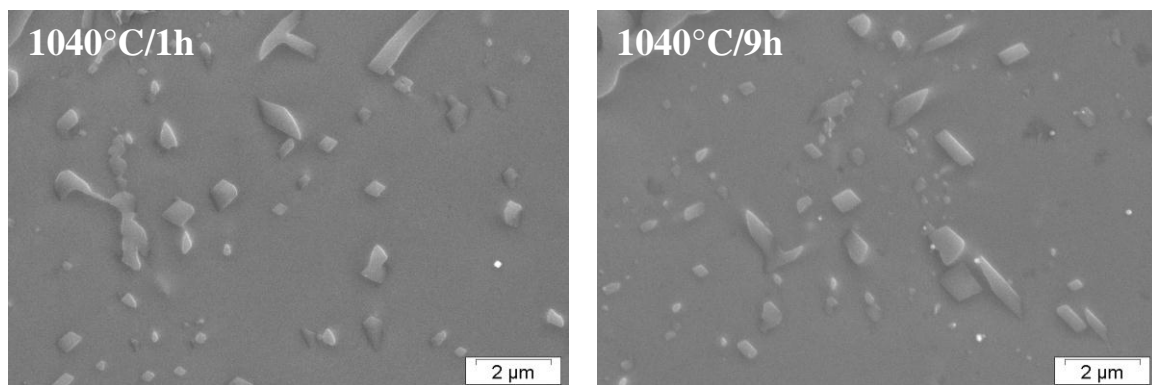
Tableau IV.4 Pourcentage de précipités inférieurs à 100 nm dans les microstructures étudiées.



**Fig. IV.18** Précipitation secondaire après des traitements à 700°C durant 100 et 200 h. Imagerie MEB.



**Fig. IV.19** Précipitation secondaire après des traitements à 980°C durant 100, 200 et 1000 h. Imagerie MEB.



**Fig. IV.20** Précipitation secondaire après des traitements à 1040°C durant 1 et 9 h. Imagerie MEB.

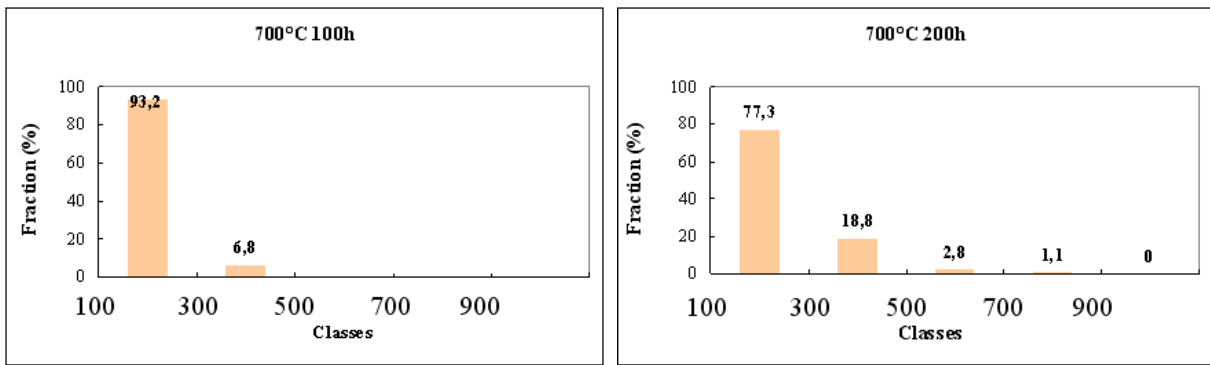


Fig. IV.21 Distribution des tailles des précipités après des traitements à 700°C durant 100 et 200 h.

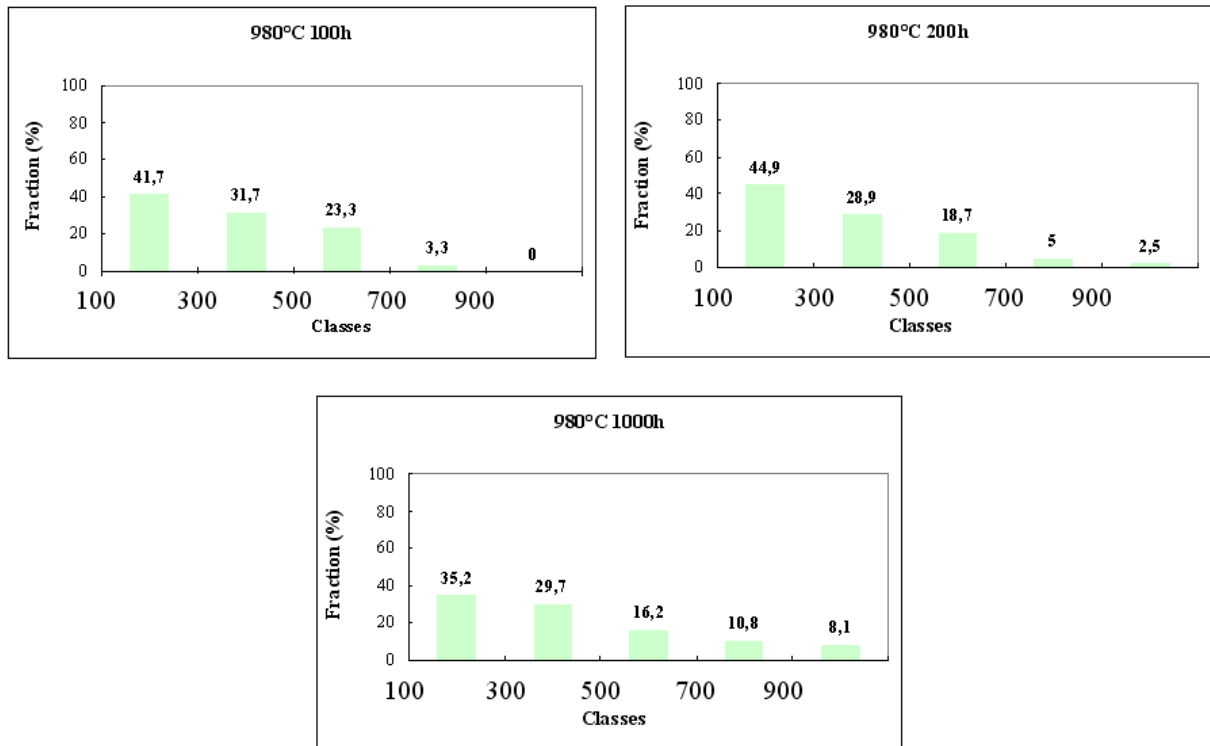


Fig. IV.22 Distribution de diamètres des précipités après des traitements à 980°C durant 100, 200 et 1000 h.

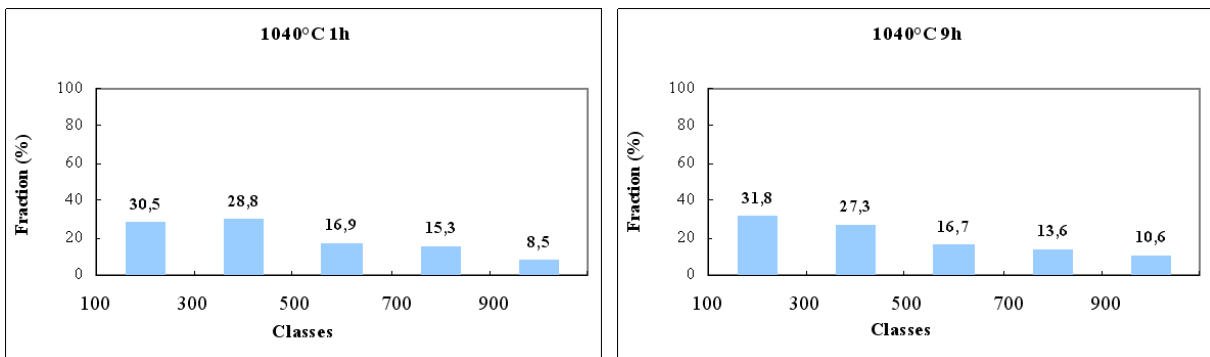
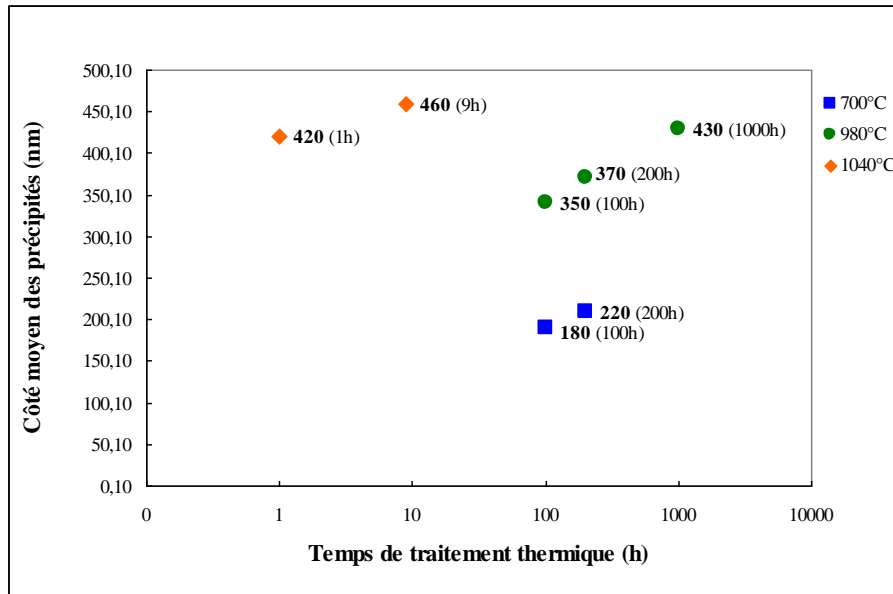


Fig. IV.23 Distribution des tailles des précipités après des traitements à 1040°C durant 100 et 200 h.





**Fig. IV.24** Influence du temps sur le diamètre moyen des précipités. Traitement à 700, 980 ou 1040°C.

Les conclusions concernant les données présentées sur les Fig. IV.21-23 sont les suivantes :

- A 700°C entre 100 et 200 h de traitement, les précipités croissent. Le nombre de précipités les plus fins diminue de 93.2% après 100 h à 77.3% après 200 h de recuit : le diamètre moyen augmente de 180 à 220 nm,
- A 980°C entre 100 et 200 h, le nombre de précipités dans la classe des tailles faibles augmente légèrement : cet effet est probablement dû à la croissance des précipités les plus fins. Entre 200 et 1000 h de vieillissement, le nombre de précipités dans la même classe baisse de 10% : en parallèle, le nombre de précipités supérieurs à 700 nm double. Le diamètre moyen augmente de 350 nm après 100 h à 430 nm après 1000 h de recuit,
- A 1040°C, la distribution des diamètres des précipités après une heure de traitement est proche de celle après 9 h, cependant une augmentation du diamètre moyen des précipités est observée : à cette température, la croissance est très intense.

#### IV.1.3 Densité surfacique de précipités dans les zones proches de précipités primaires

Le nombre de précipités par unité de surface a été calculé pour tous les états microstructuraux. Il est à noter qu'à des températures basses, entre 700 et 750°C, ce nombre est le plus élevé et il baisse brusquement avec la température. Après un traitement de 100 h à la température proche de la température de service, 980°C, il ne vaut que 0.5 précipité/ $\mu\text{m}^2$  ; la même valeur est observée après des traitements à 1040°C. L'augmentation du nombre de précipités à 700 et 980°C entre 100 et 200 heures est probablement due à la croissance des

précipités les plus fins. Entre 200 et 1000 h à la température de service, le nombre de précipités baisse et leur diamètre moyen augmente : cela peut correspondre à un début de coalescence.

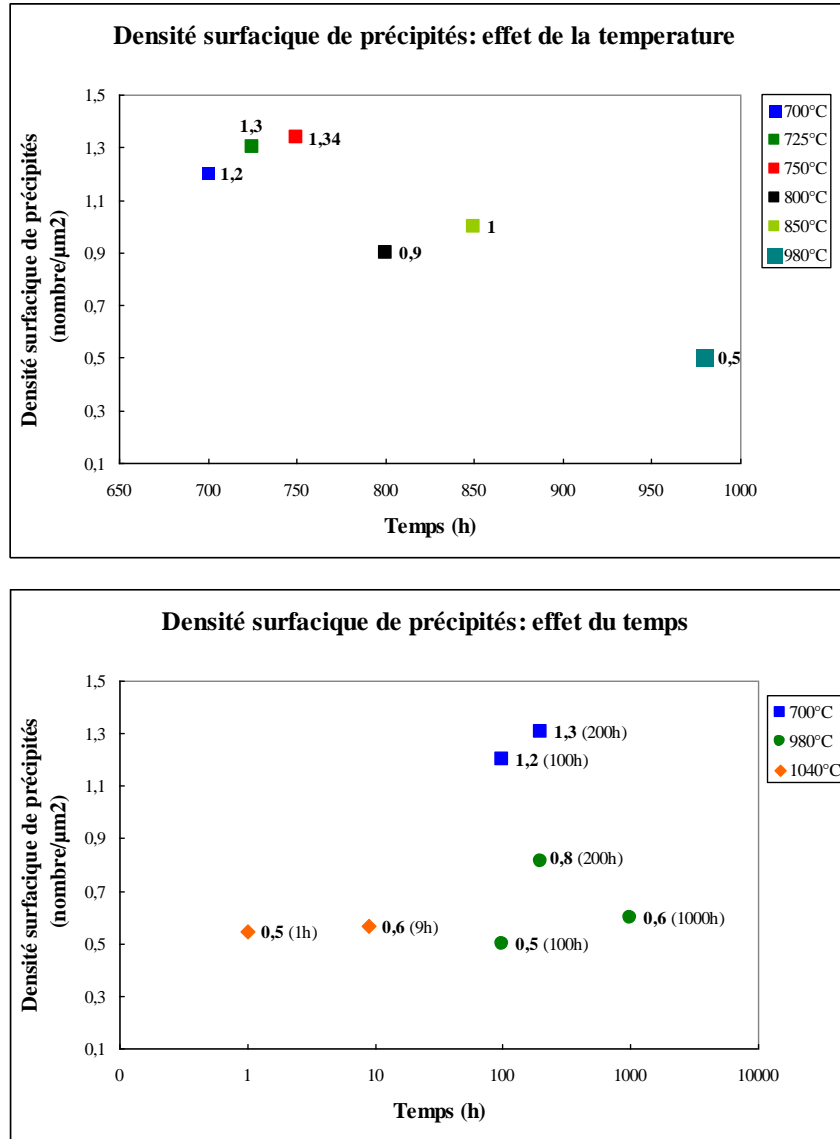


Fig. IV.25 Densité surfacique de précipités: effet de la température et du temps.

Estimons le taux de coalescence à 980°C en utilisant l'équation suivant [Gus02] :

$$d^3 - d_0^3 = kt$$

avec :

- d** – rayon moyen à la fin du vieillissement (m),
- d<sub>0</sub>** – rayon moyen initial (m),
- t** – temps du vieillissement (s),
- k** – taux de coalescence (m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>).

A cette fin, le diamètre de précipités a été traduit en rayon. Le taux de coalescence  $k$  calculé à 980°C entre 200 et 1000 h de vieillissement vaut  $1.3 \times 10^{-27}$ . A titre de comparaison, le Tableau IV.5 donne des valeurs du paramètre  $k$  issues de la littérature pour la coalescence du  $M_{23}C_6$  dans l'austénite, dans des conditions de vieillissement sans sollicitation mécanique. Notons que ces valeurs ont été calculées pour des températures beaucoup plus basses pour lesquelles la coalescence devrait être lente. La valeur  $k$  obtenue pour la température 980°C est de même ordre de grandeur que celle calculée par d'autres auteurs pour 700°C. Donc, dans la microstructure de l'alliage étudié à la température de service, la coalescence survient après des périodes courtes de vieillissement, cependant sa vitesse est relativement lente.

Référence	[Gus02]	[Hu06]
acier	en % mass. : 0.1% C, 9% Cr	en % mass. : 0.36% C, 5% Cr
k	à 600°C : $8 \times 10^{-30}$	à 700°C : $7.6 \times 10^{-27}$

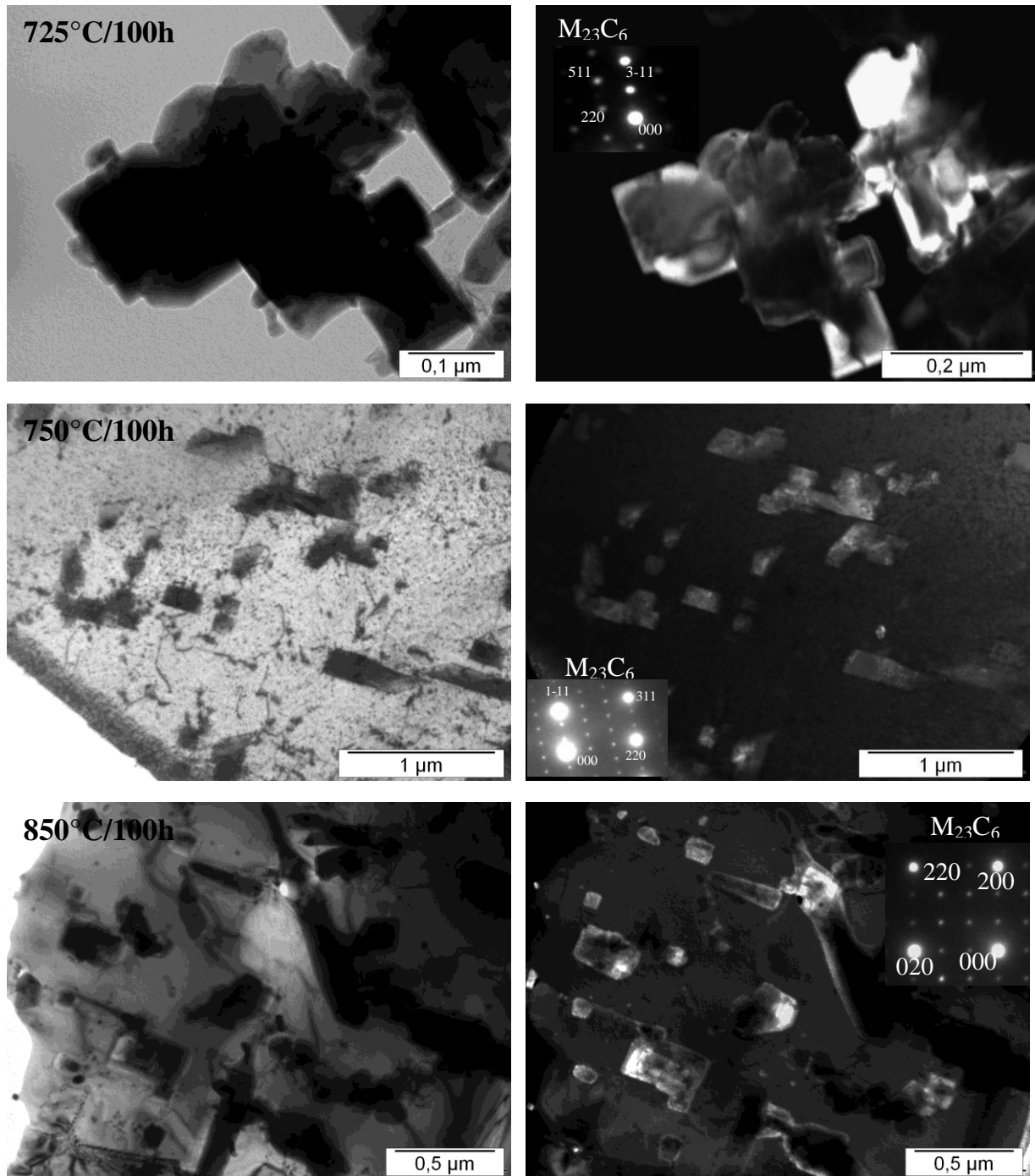
**Tableau IV.5** Valeurs du paramètre  $k$  de la coalescence des précipités  $M_{23}C_6$  dans deux aciers austénitiques.

## IV.2 Analyse fine de la précipitation : « échelle du MET »

La finesse de la précipitation secondaire exige l'utilisation d'un MET. Dans ce qui suit nous allons présenter les résultats de ces observations. La précipitation secondaire dans les états étudiés est majoritairement constituée de deux populations de phases :  $M_{23}C_6$  et NbC.

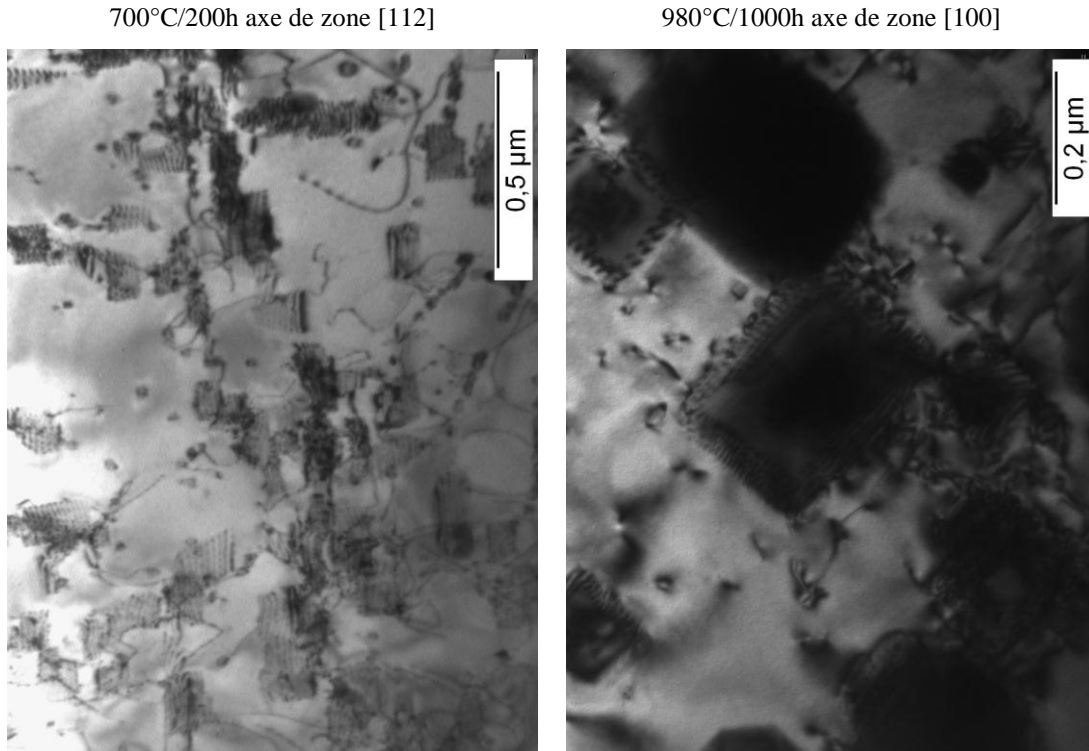
### IV.2.1 Morphologie des précipités du $M_{23}C_6$

Le carbure de type  $M_{23}C_6$  est présent dans tous les états étudiés. Il précipite très facilement dans la matrice riche en chrome. La Fig. IV.26 présente la précipitation secondaire de ces carbures dans la gamme de températures 725-850°C, après 100 heures de vieillissement. L'identification du  $M_{23}C_6$  a pu être obtenue grâce à l'analyse des diagrammes de diffraction électronique. Ce carbure croît dans l'austénite dans un rapport d'orientation « cube en cube ». Les deux phases étant de type cubique à faces centrées, les plans cristallographiques  $\{100\}$  de l'austénite sont parallèles aux plans  $\{100\}$  du  $M_{23}C_6$ . Le paramètre de maille du  $M_{23}C_6$  est environ trois fois plus important que celui de l'austénite, les tâches de diffraction provenant des plans  $\{200\}$  du  $M_{23}C_6$  découpent en effet en trois la distance entre deux tâches provenant des plans de même type de l'austénite. Le désaccord paramétrique calculé suivant les plans  $\{100\}$  est de l'ordre de 1.6%.



**Fig. IV.26** Etat de précipitation après des traitements durant 100 h dans la gamme de températures 725-850°C. Imagerie MET en champ clair et en champ sombre. Identifications du carbure de type  $M_{23}C_6$  par la diffraction.

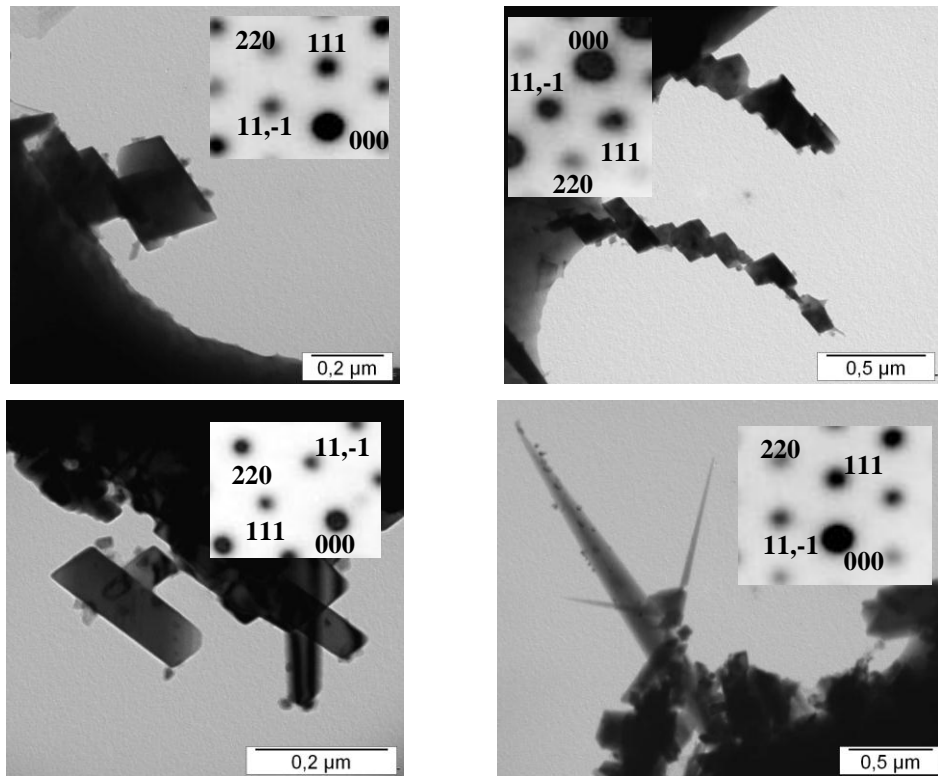
Les précipités du  $M_{23}C_6$  sont semi-cohérents avec la matrice : une présence des dislocations à l'interface  $\gamma/M_{23}C_6$  est observée (Fig. IV.27). Leur présence accommode la distorsion élastique due au désaccord paramétrique.



**Fig. IV.27** *Semi cohérence de la précipitation du  $M_{23}C_6$  : dislocations d'interface.*

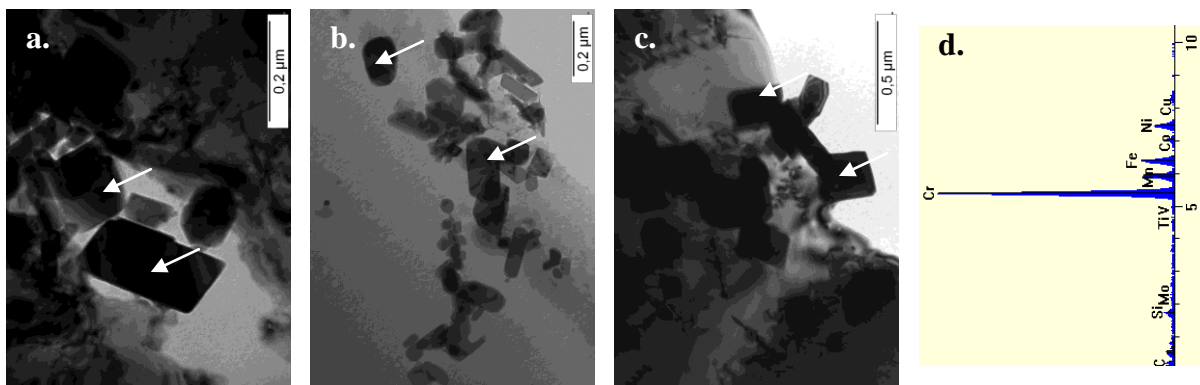
A l'échelle du MEB (Fig. IV.8), la précipitation secondaire est caractérisée par une variété des formes : des cubes, des bâtonnets et des aiguilles sont observés dans des états vieillis étudiés. Nous nous attendions à ce que ces formes diverses correspondent à des phases différentes. Les observations au MET n'ont pas confirmé cette hypothèse : indépendamment de leur forme, les cubes, les bâtonnets et les aiguilles ont été identifiés comme étant le carbure  $M_{23}C_6$  (Fig. IV.28). Notons que d'autres auteurs ont observé les mêmes caractéristiques : ils constatent, sans explication plus ample, que dans les alliages HP, le  $M_{23}C_6$  précipite sous forme d'aiguilles lorsque la sursaturation de la solution solide en chrome est très élevée [Bar91], [Soa92], [Rat04].

Les précipités qui prennent des formes géométriques présentées sur la Fig. IV.28 sont caractérisés par une forte anisotropie de l'énergie d'interface qui dépend de leur cohérence avec la matrice. Beckitt et. al. [Bec67] ont constaté que dans l'austénite les interfaces du  $M_{23}C_6$  les plus probables sont les plans  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{100\}$ , possédant une bonne correspondance atomique avec la matrice. Précédemment nous avons montré (La Fig. IV.26) que les plans  $\{100\}$  du  $M_{23}C_6$  sont cohérents avec la matrice. La cohérence dépend fortement du paramètre de maille, qui, quant à lui, dépend de la composition chimique de la phase en question.



**Fig. IV.28** Précipités du  $M_{23}C_6$  sous formes de cubes, bâtonnets, aiguilles et chaînes de précipités. Imagerie MET. Diffraction des précipités.

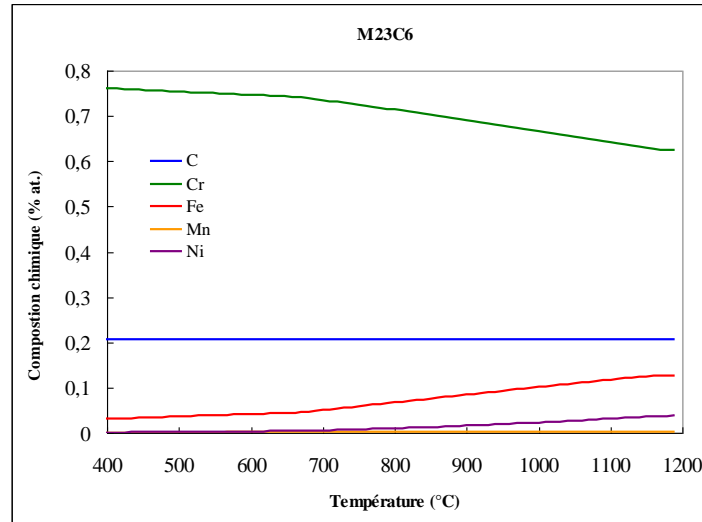
Nous avons observé dans différents états microstructuraux (Fig. IV.29) que le  $M_{23}C_6$  est riche non pas seulement en chrome mais il peut également contenir d'autres éléments et en particulier, le fer.



**Fig. IV.29** Composition chimique des précipités après différents vieillissements : a. 725°C/100 h, b. 850°C/100h, c. 1040°C/1h. Les flèches indiquent les précipités dont la composition chimique est représentée sur le spectre (d.). MET EDX.

L'enrichissement du  $M_{23}C_6$  en d'autres éléments d'alliage peut influencer la valeur du paramètre de maille et de même le désaccord paramétrique entre le précipité et la matrice. Le calcul thermodynamique de la composition chimique du  $M_{23}C_6$  montre que ce carbure peut

contenir, à part du chrome, d'autres éléments métalliques tels que le fer, le nickel et, en petite quantité de l'ordre de 0.002% atomiques, le manganèse (Fig. IV.30). Notons qu'un enrichissement du  $M_{23}C_6$  en fer de l'ordre de 2.55% modifie le paramètre de maille de 10.63 ( $Cr_{23}C_6$ ) à 10.65nm ( $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ) [Icd12].



**Fig. IV.30** Composition chimique d'équilibre des précipités du  $M_{23}C_6$  calculée via Thermo-Calc pour l'alliage « C ».

Afin de lier la composition chimique des précipités à leur forme, nous avons effectué de nombreuses analyses à l'EDX couplé au MET. Bien évidemment, l'EDX ne permet pas de quantifier la teneur en carbone, mais seulement, dans le cas présent, vérifier le rapport des quantités de chrome, de fer et de nickel. La nature de chaque précipité dont la composition a été mesurée, a été vérifiée par la diffraction électronique. Une dizaine de cubes et d'aiguilles ont été analysés. Pour éviter le signal provenant de la matrice, seulement des précipités se trouvant au bord d'un échantillon, comme le montre la Fig. IV.28, ont été pris en considération. Des mesures de la matrice par l'EDX donnent le rapport des quantités de fer, nickel et chrome correspondant à sa composition nominale.

La Fig. IV.31 montre un spectre représentatif de toutes les mesures : nous observons un carbure de chrome enrichi en fer, en nickel et en manganèse. Notons que la matrice de l'alliage « C » est riche surtout en fer, nickel et chrome, les deux premiers étant souvent identifiés dans la composition chimique du  $M_{23}C_6$ . Les quantités de chrome, fer et nickel ont été normalisées à 100%. Ensuite, leurs fractions ont été calculées sachant que dans le carbure de type  $M_{23}C_6$ , la fraction atomique de l'élément métallique M est de l'ordre de 0.79. Les

résultats sont présentés sur la Fig. IV.32. Sur ces diagrammes, nos mesures sont comparées avec la composition d'équilibre des précipités calculée via Thermo-Calc.

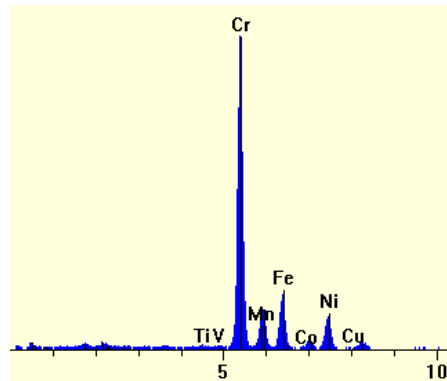


Fig. IV.31 Mesure de la composition chimique des précipités du  $M_{23}C_6$  par l'EDX couplé au MET.

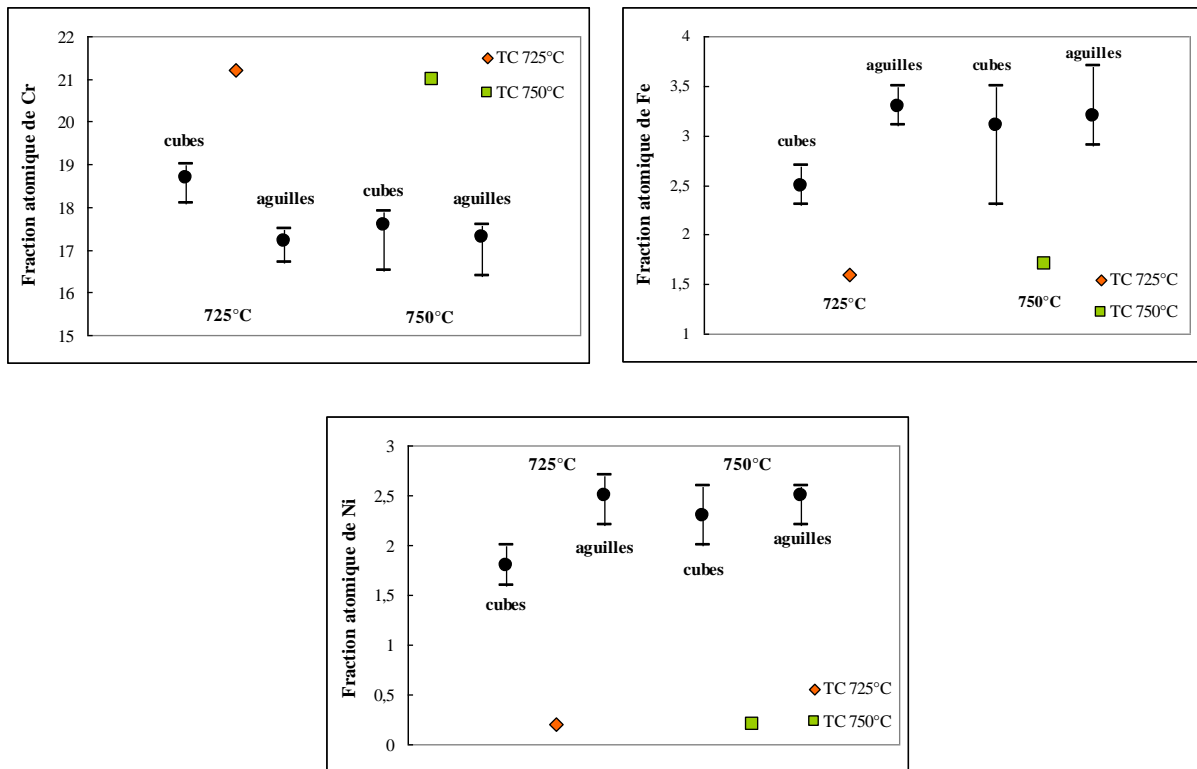


Fig. IV.32 Composition chimique moyenne de 10 précipités de  $M_{23}C_6$  sous forme de cubes et d'aiguilles après un traitement à 725 et 750°C durant 100 h - MET EDX. Composition chimique de précipités de  $M_{23}C_6$  à l'état d'équilibre calculée via Thermo-Calc.

Tout d'abord, notons que par rapport à l'état d'équilibre prévu par Thermo-Calc, tous les précipités sont moins riches en chrome. Cet élément est remplacé par le fer et le nickel. Pour les deux températures analysées, les précipités sous forme de cubes sont plus riches en chrome que les précipités sous forme d'aiguilles. En revanche, dans ces précipités, la fraction

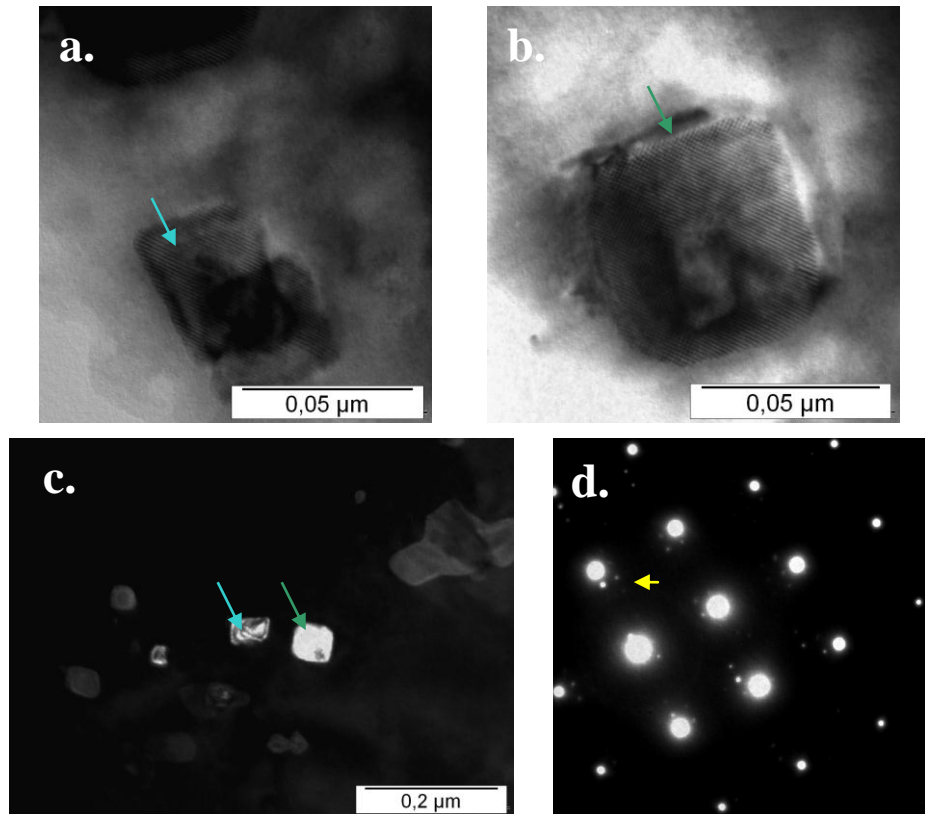


de fer, de nickel et de manganèse est toujours plus importante que dans les cubes ; de plus, elle est élevée par rapport à la composition d'équilibre. Ces résultats peuvent suggérer que la formation d'aiguilles est due à un enrichissement du  $M_{23}C_6$  en fer et en nickel ce qui serait *a priori* en désaccord avec les auteurs [Bar91] qui expliquent la présence d'aiguilles par une sursaturation très élevée en chrome dans la matrice. Cependant, les différences observées sont faibles compte tenu de la précision de l'EDX étant de l'ordre de 1% atomique. En effet, nous n'avons pas pu relier l'enrichissement du  $M_{23}C_6$  en fer et en nickel à la diversité de formes de ce carbure.

#### IV.2.2 Précipitation du NbC

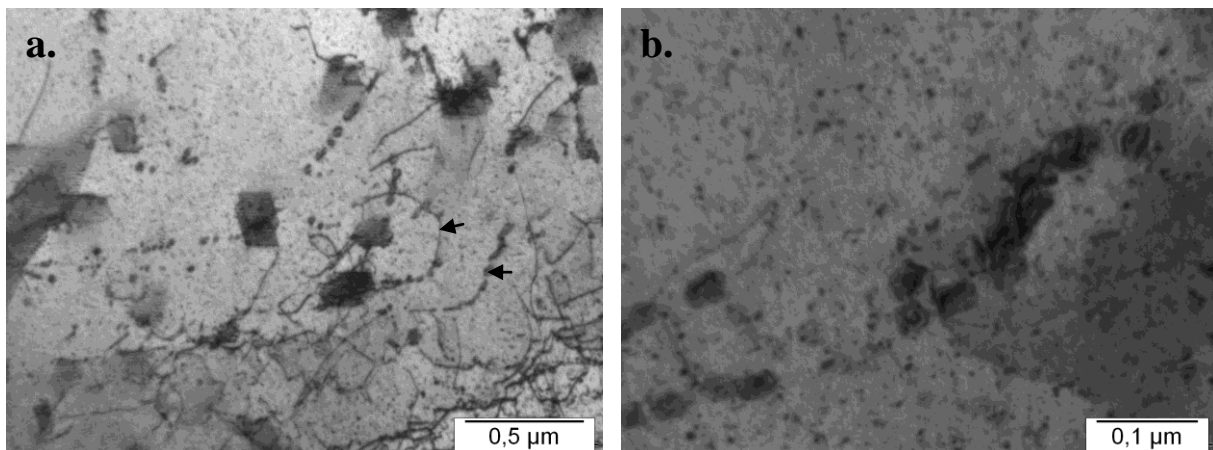
La deuxième population de précipités secondaires dans la matrice austénitique de l'alliage « C » est constituée de fins précipités du NbC de taille nanométrique. La précipitation du NbC lors du vieillissement est limitée par la disponibilité de niobium dans la matrice. La teneur en niobium dans l'alliage vaut environ 0.35% atomiques, cependant une grande partie de cet élément est consommée par la précipitation primaire lors de la solidification de l'alliage. Une simulation de solidification via Thermo-Calc permet d'estimer la part de niobium restant en solution solide à 0.07% atomiques.

La Fig. IV.33 montre la précipitation du NbC dans la microstructure vieillie à 850°C pendant 100 heures. Le carbure NbC, comme le  $M_{23}C_6$ , croit dans l'austénite dans un rapport d'orientation « cube en cube » :  $\{100\}_{NbC} \parallel \{100\}_{\gamma}$ . Notons que le désaccord paramétrique entre les deux phases est de l'ordre de 21%, le paramètre de maille du NbC et de l'austénite valant respectivement 0.447 et 0.36nm. En effet, la cohérence du NbC avec la matrice austénitique est difficilement envisageable. En revanche, il est probable que sa germination s'effectue suivant les plans  $\{100\}$  car des carbures NbC prennent des formes proches de carrés et comme l'indique le diagramme de diffraction sur la Fig. IV.33, ils gardent le rapport d'orientation « cube en cube » avec l'austénite.



**Fig. IV.33** Précipitation du NbC 850°C/100 h : **a.**, **b.** précipités du NbC en orientation proche de AZ[100], **c.** les même précipités en champs sombre, **d.** diagramme de diffraction de l'austénite et du NbC, AZ[100]. MET.

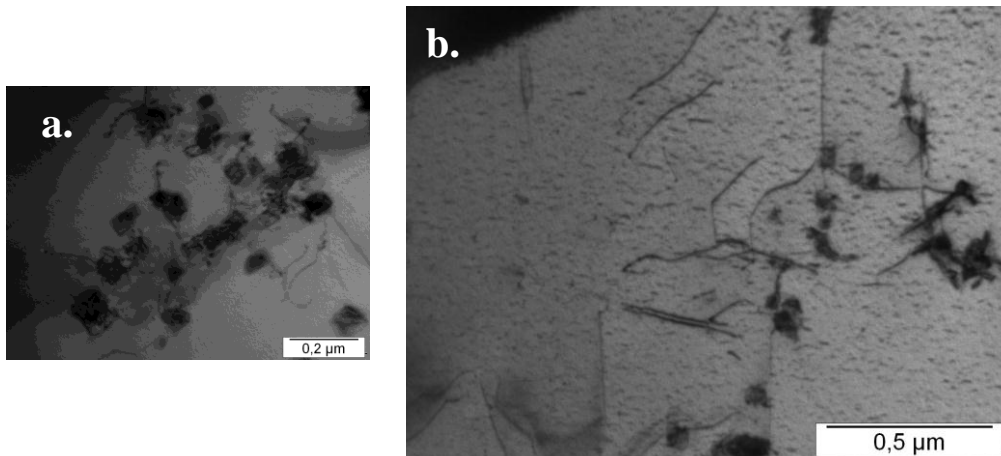
Les Fig. IV.34 et IV.35 présentent la précipitation du NbC dans d'autres états microstructuraux.



**Fig. IV.34** Etat de précipitation dans la microstructure vieillie à 750°C/100 h : **a.** une large zone avec deux populations de précipités, **b.** précipitation du NbC sur les lignes de dislocations. Lame prélevée par le FIB. Imagerie MET.

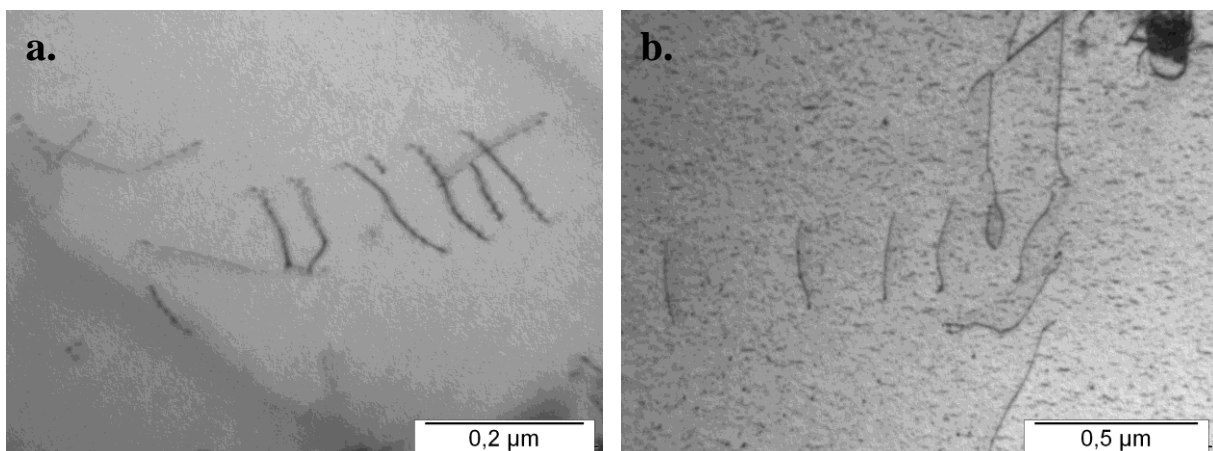
A 750°C, un grand nombre de précipités de taille de quelques dizaines de nanomètres est observé sur des lignes des dislocations (Fig. IV. 34. a.). La Fig. IV.34 b. montre un détail de

cette microstructure : un alignement des précipités le long d'une dislocation. L'image présentée provient d'une zone proche d'un ancien précipité primaire, particulièrement riche en dislocations. Le même type de précipités de taille similaire a été observé après des traitements à des températures plus élevées : à 850 et 950°C (Fig. IV.35 a. et b.).



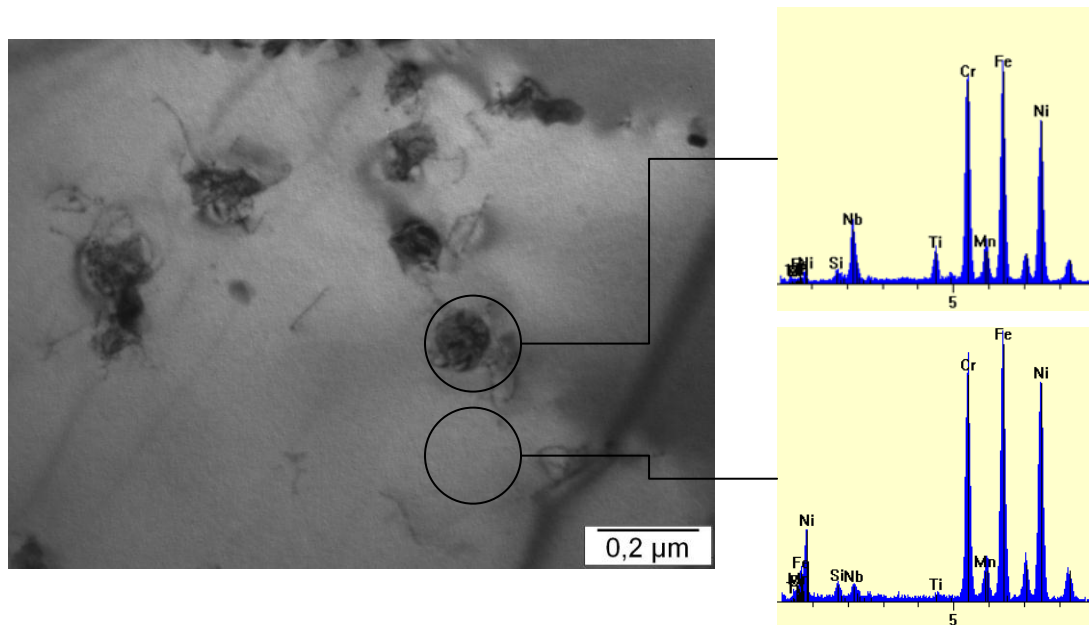
**Fig. IV.35** Fine précipitation hétérogène dans la microstructure vieillie pendant 100 heures : a. 850°C AZ [100], b. 950°C AZ[110]. Imagerie MET.

Les carbures NbC dans deux microstructures peuvent être comparés sur la Fig. IV.35, les deux images possédant la même échelle. Dans tous les cas, la germination de cette fine précipitation se fait sur des lignes des dislocations. Dans la microstructure vieillie à 750°C, un pourcentage important de dislocations est « décoré » par de petits précipités. En revanche, dans les microstructures ayant subi des vieillissements à 850 et 950°C, des dislocations libres des précipités sont souvent observées (Fig. IV.36).



**Fig. IV.36** Dislocations libres de la précipitation secondaire dans la microstructure vieillie à 850°C (a.) et 950°C (b.) pendant 100 heures. Imagerie MET.

La composition chimique de ces précipités a été analysée par l'EDX couplé au MET (Fig. IV.37).



**Fig. IV.37** Enrichissement de fins carbures en niobium et en titane dans la microstructure vieillie à 850°C.  
Analyse EDX au MET.

Dû à leur finesse, il n'a pas été possible d'analyser ces précipités en évitant le signal provenant de la matrice. La Fig. IV.37 présente une zone d'analyse avec deux spectres dont l'un correspond à un précipité et l'autre à la matrice. Dans le cas du précipité, un enrichissement en niobium et en titane par rapport à la matrice est observé. Le résultat est représentatif d'autres analyses qui ont été réalisées dans les échantillons vieillies à 750 et 950°C.

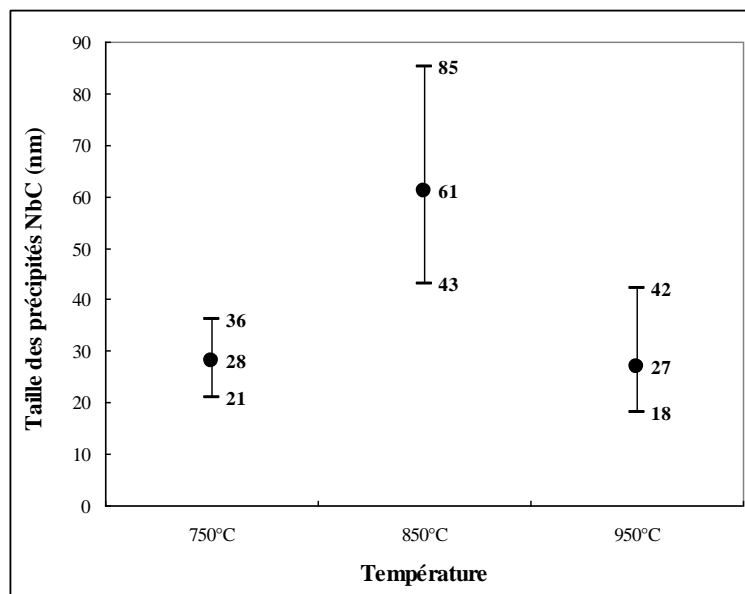
La germination du NbC sur les lignes de dislocations est un phénomène connu, constaté dans d'autres alliages austénitiques [Rai02], [Pil00], [Wan02], de même que dans des alliages de type HP [Iba93]. Ce phénomène peut se justifier par les relations cristallographiques entre la matrice et le NbC et aussi par la composition de l'alliage. Entre l'austénite et le carbure NbC le désaccord paramétrique est fort, de l'ordre de 21%, ce qui peut rendre la germination difficile. Dans l'alliage étudié, la teneur en niobium est faible (0.35% atomiques) ce qui exige une diffusion de niobium intense sur de longues distances. De plus, le rayon ionique élevé de l'atome de niobium constitue un frein à sa diffusion. Le Tableau IV.6 donne les valeurs du coefficient de diffusion du niobium dans l'austénite pour les trois températures considérées : sa valeur est d'un ordre plus faible que par exemple le coefficient de diffusion du chrome dans l'austénite.

T (°C)	750	850	950
$D_{Nb}$ ( $m^2s^{-1}$ )	$1,4 \times 10^{-19}$	$2,9 \times 10^{-18}$	$3,4 \times 10^{-17}$
Solubilité de C dans $\gamma$ (ppm at.)	3	13	35
Solubilité de Nb dans $\gamma$ (ppm at.)	120	160	250

**Tableau IV.6** Coefficient de diffusion du niobium dans l'austénite calculé avec :  $D_0=0.56 \times 10^{-4} m^2s^{-1}$  et  $E=286 kJmol^{-1}$  [Fuj01]. Solubilité de carbone et de niobium dans l'austénite calculée via TC.

D'autre part, la taille importante de l'atome de niobium est certainement source d'une ségrégation de cet élément sur les dislocations coin. Le carbone, un élément interstitiel, peut également ségréger sur les dislocations sous forme des atmosphères de Cottrell. En effet, une teneur en niobium supérieure à celle de la matrice et une éventuelle présence de carbone peuvent faciliter la germination du NbC sur les lignes des dislocations.

La taille moyenne des précipités du NbC dans les microstructures vieilles à 750-950°C a été estimée à partir des images MET. Les images des microstructures vieilles à 750 et 850°C ont été prises dans l'axe de zone [100]. Si nous admettons la forme cubique (de côté  $a$ ) des précipités, leur aire mesurée dans cette orientation correspond à  $a^2$ . En revanche, dans le cas du traitement à 950°C, les images MET ont été prises dans l'axe de zone [110] : l'aire mesurée vaut alors  $a^2\sqrt{2}$ . Le côté moyen des précipités  $a$  a été calculé à partir des aires mesurées. Pour chacune de températures une dizaine de précipités a été analysée. Les résultats sont présentés sur la Fig. IV.38.



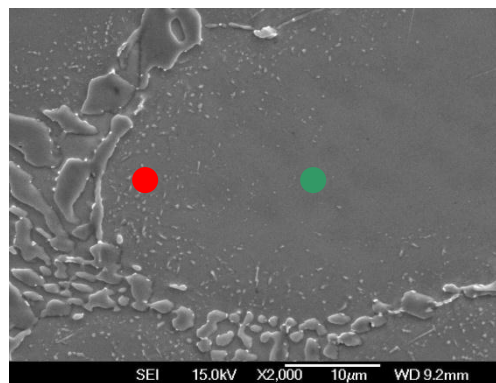
**Fig. IV.38** Diamètre moyen des précipités NbC dans les microstructures vieilles à 750-950°C pendant 100 h.

Le diamètre moyen des précipités de niobium est de l'ordre de 28 et 27 nm à 750°C et à 980°C respectivement. Par contre, nos analyses des échantillons vieillissés à 850°C montrent des précipités de taille presque deux fois plus importante que dans les cas précédents. Une telle évolution de la précipitation, *a priori* surprenante, peut s'expliquer par deux phénomènes distincts. L'augmentation de la taille du NbC entre 750 et 850°C peut traduire un nombre de germes disponibles plus faible et une diffusion accélérée à cette dernière température. Par contre, la baisse des dimensions des précipités entre 850 et 950°C correspond probablement à la solubilité accrue du niobium dans la matrice et donc, une quantité moindre de ce composant disponible à la création de la seconde phase.

### IV.2.3 Germination sur des défauts cristallins

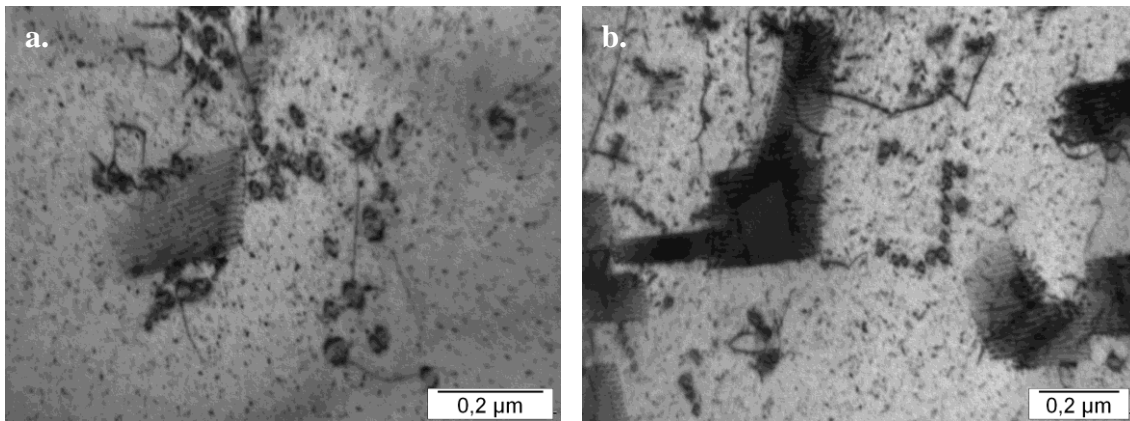
Nous avons montré que la nature des transformations de phases dans les alliages HP conduit à une forte hétérogénéité. En particulier, même après des traitements de vieillissement relativement longs (100 h à 750°C par exemple), la précipitation secondaire ne progresse que peu : au centre des cellules dendritiques de taille d'environ 40  $\mu\text{m}$ , aucun précipité secondaire n'est observé à l'échelle du MEB. Le souci d'une analyse plus approfondie de la cinétique de précipitation secondaire nous a incités à s'intéresser aux tout premiers stades de précipitation, dans des zones éloignées d'anciens précipités primaires de chrome. A cette fin, plusieurs lames MET ont été prélevées par FIB dans des centres de cellules.

Afin de comparer la cinétique de précipitation dans des zones différentes d'une cellule dendritique, nous avons fait prélever des lames minces par le FIB. La Fig. IV.39 schématise la façon du prélèvement de deux lames dont l'une a été extraite de la zone adjacente à un ancien carbure primaire (point rouge) et l'autre dans le centre de cellule (point vert). L'avantage de cette méthode est qu'il est possible de prélever des lames dans un endroit précis d'un échantillon. Les lames FIB ont été prélevées dans deux échantillons : 700°C/200 h et 750°C/100 h.



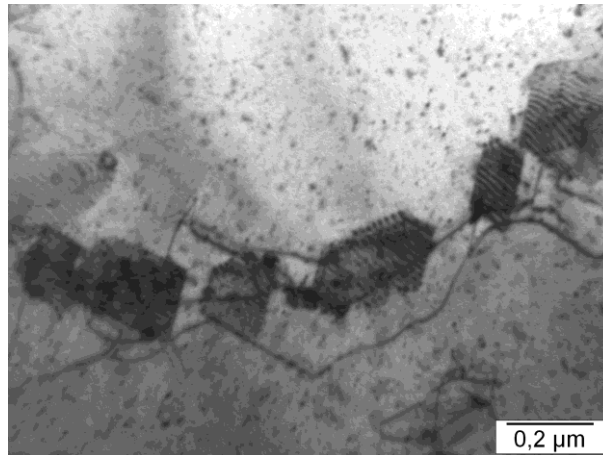
**Fig. IV.39** Choix des zones de prélèvement des lames par FIB : au bord d'une cellule, au centre d'une cellule.

L'état de microstructure dans la zone à proximité de la source de carbone (bord de la cellule) est présenté sur les Fig. IV.40 et IV.41. Nous y observons deux populations de précipités. La première est constituée des précipités  $M_{23}C_6$  de taille d'environ 200-400 nm, semi cohérents avec la matrice, ayant précipité surtout de manière homogène. La seconde est une population du NbC de taille d'environ 20-30 nm (mesurée en orientation de la lame proche [100]), le plus souvent sur des lignes de dislocations. Le fait d'observer un contraste en « grains de café » témoigne de sa cohérence avec la matrice. Ces observations sont conformes avec nos observations effectuées au MEB.



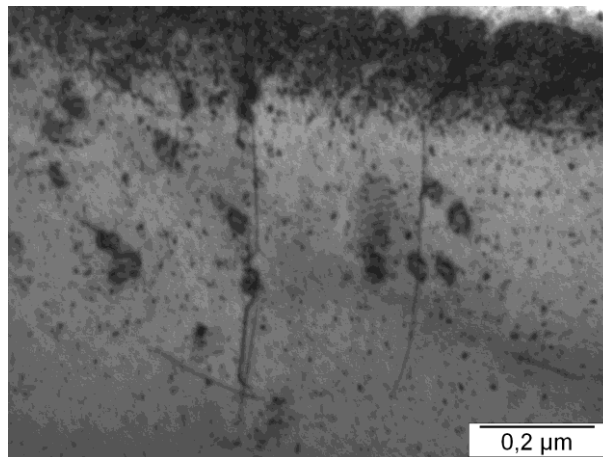
**Fig. IV.40** Microstructure vieillie à 750°C pendant 100 heures : **a.**, **b** état de précipitation dans une zone à proximité d'un ancien carbure de chrome, AZ [112]. Imagerie MET.

A 700°C, nous avons aussi observé des précipités du  $M_{23}C_6$  alignés sur des lignes de dislocations, de taille moyenne de l'ordre de 150-200 nm (Fig. IV.41). Ce type de précipitation a été déjà reporté dans le travail de Beckit et al. [Bec67]. En début de la germination, les précipités sont éloignés les uns des autres mais au fur et à mesure de leur croissance, ils s'approchent et commencent à se joindre. En effet, dans la microstructure ils apparaissent comme « des chaînes de précipités ». Ce mode de germination ne semble pas prédominant dans l'alliage « C », même si des chaînes de précipités y sont observées occasionnellement.



**Fig. IV.41** Microstructure vieillie à 700°C pendant 200 heures - état de précipitation dans une zone à proximité d'un ancien carbure de chrome, AZ [110]. Imagerie MET.

Dans les lames prélevées dans le centre d'une cellule, nous observons une très fine précipitation secondaire. La Fig. IV.42 présente l'état de la précipitation près du bord de la lame FIB. Le nombre de précipités dans cette zone est faible et ce sont surtout des précipités NbC sur des lignes de dislocations qui sont observés.

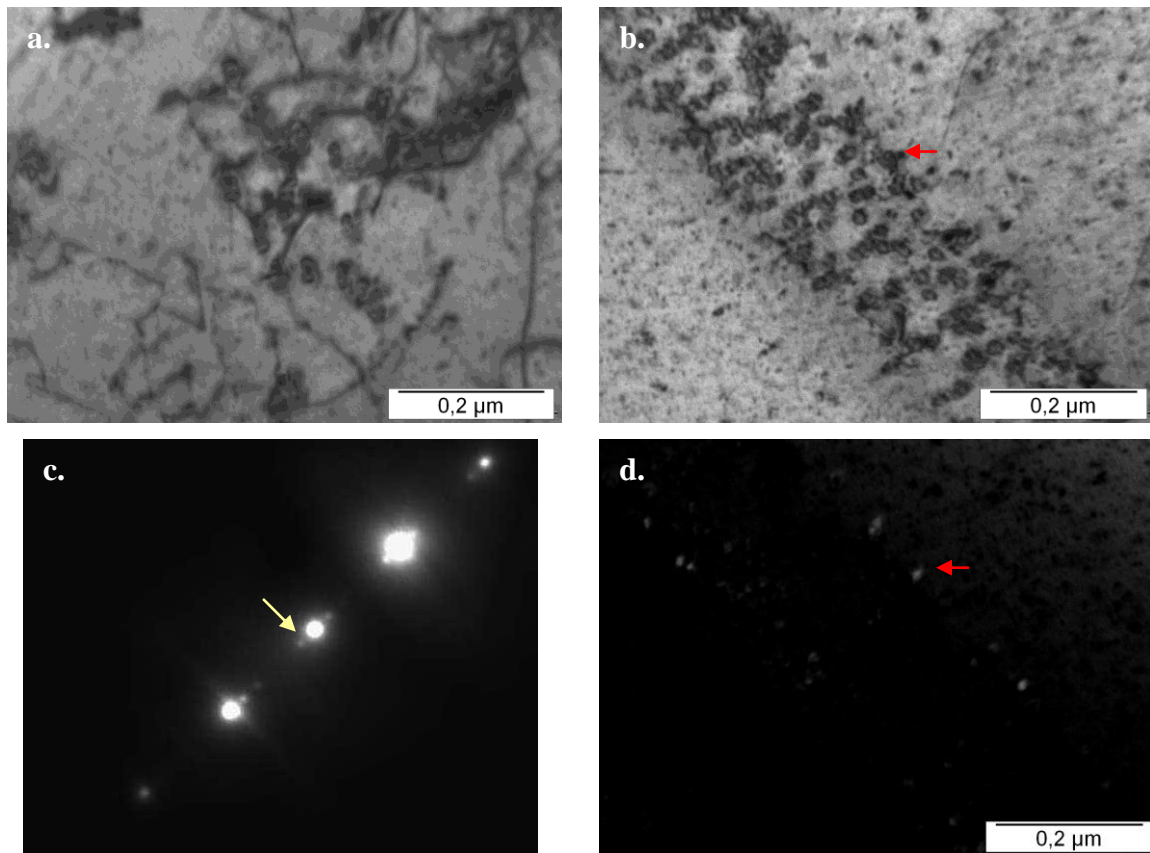


**Fig. IV.42** Microstructure vieillie à 750°C pendant 100 heures : état de précipitation dans le centre d'une cellule ; orientation de l'échantillon proche de [100]. Imagerie MET.

La Fig. IV.43 présente deux autres exemples de la précipitation dans la même zone. Nous y observons une précipitation fine, plus abondante que précédemment, présente sur des défauts cristallins. La Fig. IV.43 a. montre la présence de carbures sur des lignes de dislocations. Les carbures visibles sur la Fig. IV.43 b. ont probablement précipité sur un défaut d'empilement. La Fig. IV.43 c. présente un diagramme de diffraction correspondant à la zone montrée sur l'image b. : la tâche indiquée par la flèche jaune provient du NbC et l'image présentée sur la



Fig. IV.43 d. est créée à partir de cette tâche. Les flèches rouges sur la Fig. IV.43 b. et d. montrent le même précipité du NbC en champ clair et sombre, respectivement.

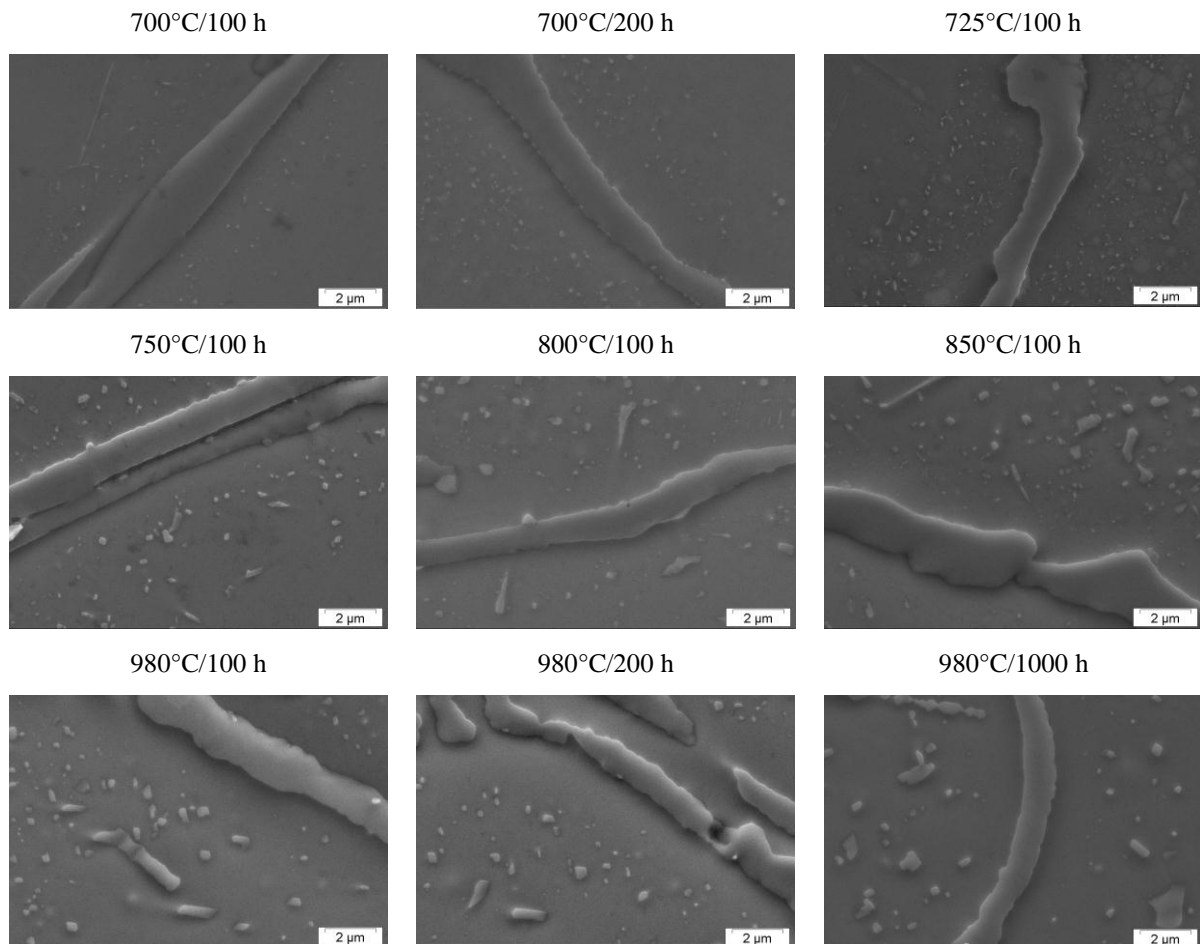


**Fig. IV.43** Microstructure vieillie à 750°C pendant 100 heures : **a.**, **b.** :état de précipitation dans le centre d'une cellule, champ clair ; **c.** diffraction dans la zone présentée sur l'image **b.**, **d.** zone présentée sur l'image **b.** en champ sombre. Orientation de l'échantillon proche de [100]. Imagerie MET.

Etant contrôlée par l'apport de carbone, la précipitation secondaire est très hétérogène à travers une cellule. Dans la zone éloignée de la source de carbone, la germination se produit sur des défauts cristallins. Due à sa finesse, elle n'est pas perceptible à l'échelle d'un MEB. En revanche, à proximité d'anciens carbures primaires de chrome, la précipitation secondaire est beaucoup plus avancée et abondante. Le  $M_{23}C_6$  précipite en majorité de manière homogène. Notons que la germination du carbure NbC indépendamment de la zone d'observations se fait presque toujours sur des lignes de dislocations.

### IV.3 Zones dénudées

Dans les états vieillis de l'alliage « C », la précipitation secondaire est caractérisée par une forte hétérogénéité à cause de la distribution non uniforme du carbone dans la matrice. Après des traitements courts, la précipitation est la plus abondante et la plus avancée à proximité des interfaces dendritiques. Cependant, dans le voisinage direct d'anciens carbures primaires de chrome, nous observons une zone d'environ un micromètre, dépourvue de toute précipitation secondaire (Fig. IV.44).



**Fig. IV.44** Zone dénudée libre de précipitation secondaire en fonction des conditions de vieillissement, à proximité d'un ancien carbure primaire de chrome. Imagerie MEB.

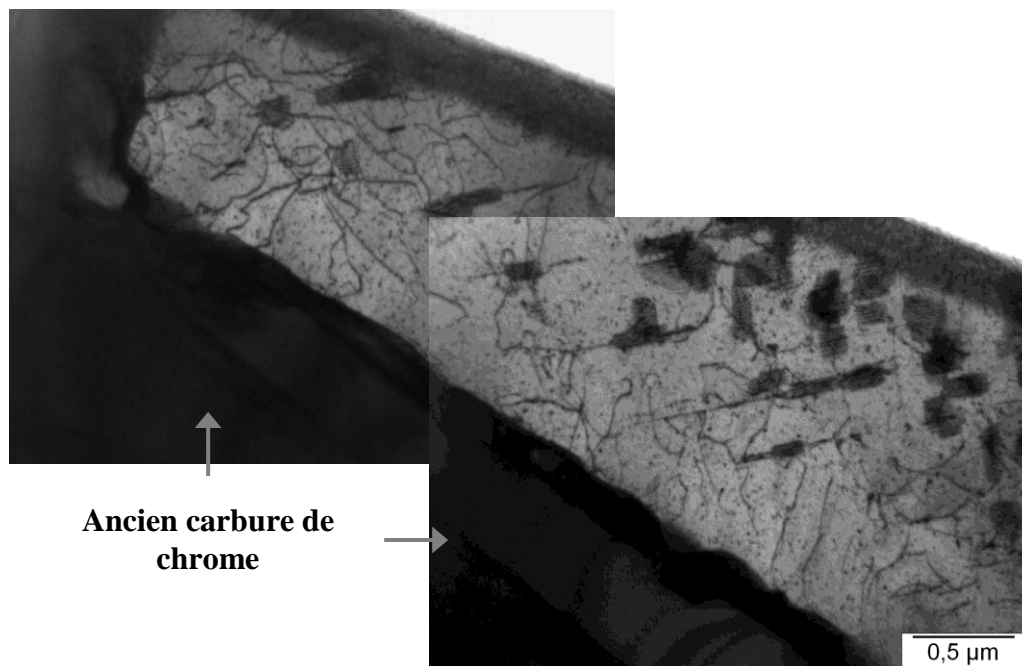
Les mesures de la largeur de cette « zone dénudée » sur une dizaine d'images MEB (Tableau IV.7) montrent que, pour un même temps de recuit, la largeur de la zone augmente avec la température. Pour une même température, la zone dénudée s'accroît avec le temps. Cependant, pour des vieillissements à 980°C, sa valeur moyenne se stabilise entre 200 et 1000 h de traitement thermique.

	700°C	725°C	750°C	800°C	850°C	980°C
<b>min</b>	0,3	0,3	0,4	0,4	0,6	0,7
<b>moyenne</b>	0,5	0,5	0,6	0,8	0,8	1,0
<b>max</b>	0,6	0,7	0,9	1,1	1,2	1,4

	700°C		980°C			1040°C	
	100 h	200 h	100 h	200 h	1000 h	1 h	2 h
<b>min</b>	0,3	0,5	0,7	0,7	0,9	0,3	0,5
<b>moyenne</b>	0,5	0,9	1,0	1,4	1,4	0,6	0,9
<b>max</b>	0,6	1,1	1,4	2,0	2,5	0,9	1,3

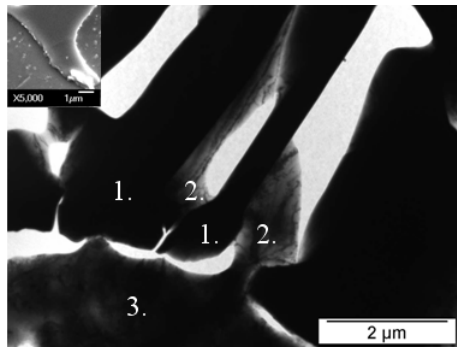
**Tableau IV.7** Mesures de la largeur de la zone dénudée dans les microstructures vieilles dans des conditions différentes. Moyenne de 10 mesures. Influence de la température et du temps de recuit.

L'existence de la zone dénudée a été également confirmée en microscopie électronique à transmission. Cette technique permet la détection d'éventuels précipités plus fins que ceux observés en MEB. La Fig. IV.45 met en évidence l'existence d'une telle zone dans la microstructure vieillie à 700°C durant 200 h.



**Fig. IV.45** Zone dénudée dépourvue de précipités secondaires à proximité d'un ancien carbure primaire de chrome. Microstructure vieillie à 700°C pendant 200 h. Imagerie MET. Lame FIB, axe de zone proche de la direction [112].

Nous avons mesuré la composition locale d'une lame mince au MET couplé avec EDX. Les teneurs relatives en chrome, fer et nickel ont été mesurées dans le précipité, la matrice adjacente et la matrice éloignée de celui-ci (Fig. IV.46).

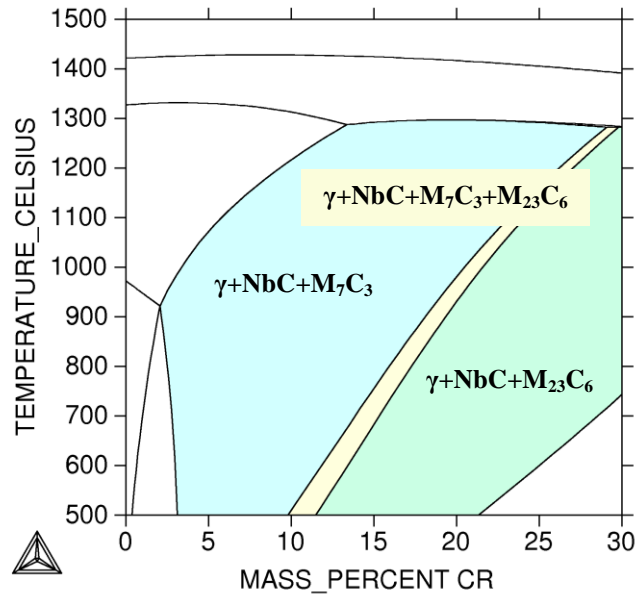


Elément	(1) Précipité	(2) Matrice adj.	(3) Matrice
Fe	9,4	40,7	38,1
Ni	0	37,4	35,1
Cr	90,6	22,0	26,8

**Fig. IV.46** Composition chimique de la matrice et des carbures de chrome : (1) précipité, (2) matrice adjacente à un ancien carbure primaire, (3) matrice éloignée de celui-ci. Résultats normalisés à 100%. Alliage vieilli à 700°C pendant 100 heures. MET EDX.

La matrice dans le voisinage direct du carbure riche en chrome se révèle être appauvrie en cet élément par rapport à la matrice éloignée du carbure. Ainsi, la formation des zones dénudées dans l'alliage « C » semble analogue au mécanisme de sensibilisation des aciers inoxydables du fait de la précipitation du  $M_{23}C_6$  aux joints de grains : dans ce cas, une précipitation du carbure riche en chrome provoque une baisse de sa teneur dans la matrice adjacente. Deux sources d'un tel appauvrissement en chrome peuvent être envisagées. Tout d'abord, à l'étape de la solidification, la formation des carbures primaires de type  $M_7C_3$  engendre un drainage du chrome de la matrice adjacente. Le refroidissement étant rapide, il en résulte un gradient de la concentration en chrome à travers la cellule à l'état coulé. Une deuxième source de ségrégation peut venir des transformations au cours du service. Dans ces conditions, les carbures  $M_7C_3$  peuvent se transformer en  $M_{23}C_6$ . Leur transformation exige d'une part l'expulsion du carbone du  $M_7C_3$  et, d'autre part, l'apport de chrome depuis la matrice. La diffusion du carbone étant plus rapide que celle du chrome, nous pouvons nous attendre, dans un premier temps, à ce que le volume du carbure diminue. Cette transformation se faisant de manière dynamique, la croissance du nouveau carbure  $M_{23}C_6$  provoque une baisse de teneur en chrome à proximité de l'interface carbure primaire/matrice.

Quant à la matrice adjacente, l'apport de carbone y conduit à la précipitation du  $M_{23}C_6$  secondaire. La Fig. IV.47 présente un diagramme pseudo-binaire des phases calculé pour la composition chimique de l'alliage « C » en fonction de la concentration en chrome dans le système. La teneur en chrome nécessaire pour une précipitation du  $M_{23}C_6$  est de l'ordre de 15% massiques à 700°C et elle s'accroît jusqu'à 22% à 1000°C. Cette augmentation de la teneur en chrome nécessaire pour précipiter le  $M_{23}C_6$  va de pair avec nos observations : en effet, nous avons montré que l'épaisseur de la zone dénudée pour un même temps de recuit augmente avec la température (Fig. IV.44).



**Fig. IV.47** Diagramme pseudo-binaire d'équilibre des phases en fonction de la teneur en chrome, calculé via le logiciel Thermo-Calc pour la composition chimique de l'alliage « C ».

Notons aussi que le diagramme pseudo-binaire présenté sur la Fig. IV.47 indique que, dans tout le domaine des températures étudiées, pour des teneurs en chrome inférieures à la valeur requise pour la précipitation du  $M_{23}C_6$ , la précipitation secondaire du  $M_7C_3$  devrait être présente. Or, nos observations n'indiquent pas la présence de cette phase : en absence de précipités de  $M_{23}C_6$ , la matrice austénitique reste monophasée. Ce phénomène peut probablement être expliqué par une difficulté de germination de la phase  $M_7C_3$ , de structure orthorhombique et incohérente avec la matrice. Dans ces conditions, nous observons probablement la matrice austénitique sursaturée en chrome.

La présence des zones dénudées dans la microstructure de l'alliage étudié nécessite une étude approfondie. Ce phénomène est observé dans le cas des aciers inoxydables où une baisse de concentration en chrome provoque la corrosion intergranulaire. Dans le cas présent, l'existence des zones dénudées à proximité d'anciens carbures de chrome est d'une grande importance. Dans ce travail, nous avons montré que les interfaces entre des anciens précipités primaires de chrome et la matrice sont les endroits d'amorçage de fissures lors du fluage. Il n'est pas exclu qu'une modification locale de la composition chimique de la matrice soit à l'origine de cet endommagement de l'alliage.





## Chapitre V Traitements complexes

Du point de vue de la résistance au fluage, la microstructure de l'alliage « C » possède des points forts tels qu'une taille de grains importante et un réseau de fins carbures primaires bien repartis dans la matrice. La première caractéristique permet de diminuer les effets de la diffusion dans des joints de grains, un phénomène qui intervient à des températures très élevées. La seconde limite le risque d'une fissuration le long d'un réseau continu des carbures, des interfaces matrice/carbure étant des endroits d'amorçage facile. Ces deux paramètres microstructuraux dépendent des conditions de la solidification : l'obtention d'une bonne microstructure initiale exige donc une maîtrise suffisante des paramètres de la coulée de la part des fabricants. En revanche, une prolongation de vie en service d'un tube coulé peut être envisagée par le biais d'une optimisation du processus de la précipitation secondaire.

Une fine précipitation secondaire, stable et uniformément répartie dans la matrice austénitique serait un paramètre assurant à ce type d'alliage une bonne tenue en conditions de fluage dislocations. Les alliages HP entrent en service à une température proche de 1000°C en état métastable et ce n'est que dès lors qu'une précipitation secondaire commence à se produire au sein de la matrice. Cependant, même après des périodes relativement courtes, la coalescence survient due à la tendance naturelle de chaque système à atteindre son minimum énergétique. Dans le Chapitre IV, nous avons montré qu'à 980°C, donc à une température proche des conditions de service, les précipités secondaires subissent la coalescence entre 200 et 1000 h de traitement. Ce phénomène mène le matériau à une détérioration importante de ses propriétés mécaniques pratiquement dès le début de son service, la durée de vie escomptée des tubes étant d'environ 100000 h. Il est donc nécessaire de contrôler ces processus de la transformation de phases afin de créer une précipitation constituant une barrière efficace au mouvement des dislocations.

Du point de vue technologique, un conditionnement de la microstructure par un prétraitement thermique avant l'entrée en service du tube est envisageable. Un tel prétraitement peut être effectué à une température plus haute ou plus basse par rapport à la température de service. Lors du service à une température élevée, l'alliage s'approche de son état d'équilibre et pour une composition chimique donnée, dans des conditions isothermes, le taux des phases précipitées sera constant. Il s'agirait donc d'affiner la précipitation, constituée du  $M_{23}C_6$  et du NbC. L'influence de la température d'un recuit durant 100 h sur la taille et la densité surfacique des précipités du  $M_{23}C_6$  a été présentée dans le Chapitre IV. Entre 700 et



980°C, le nombre de précipités diminue plus de deux fois tandis que leur taille moyenne double. A 980°C, une diffusion intense favorise la croissance des précipités. De plus, à une température plus haute le nombre de germes stables diminue.

Réfléchissons aux conditions potentielles d'un prétraitement. Sa réalisation à une température plus importante par rapport à celle de service n'a pas d'intérêt : nous avons montré que même suite à un vieillissement court à 1040°C, la taille de précipités est très importante, leur nombre étant faible (Chapitre IV). En revanche, un prétraitement à une température  $T < 980^\circ\text{C}$  permettrait de créer dans la microstructure de l'alliage, avant son entrée en service, de nombreux germes stables. Étant donné que la coalescence est plus lente que la croissance, un tel prétraitement pourrait conduire à un affinement de la précipitation secondaire : pour le même taux de phases précipitées à l'état d'équilibre, dans une microstructure ayant subi un prétraitement précédant le vieillissement à haute température, le nombre de précipités serait plus élevé.

Dans ce qui suit nous proposerons des conditions de prétraitements thermiques à des températures plus basses que la température de service du matériau. Nous étudierons les microstructures ayant subi des prétraitements en s'intéressant à leurs effets sur deux populations de phases :  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et NbC. Comme dans le Chapitre IV, ces deux carbures seront examinés en microscopie à balayage et en transmission. Ensuite, l'influence des prétraitements sélectionnés sur le comportement en fluage de l'alliage « C » sera présentée.

### V.1 Choix des conditions d'un prétraitement

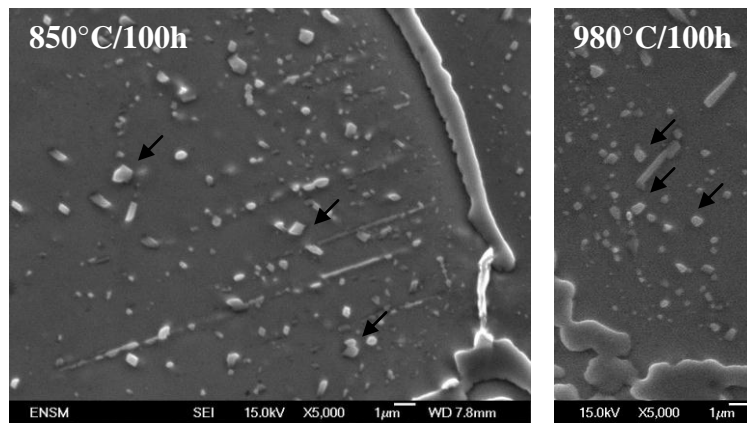
L'application d'un prétraitement a pour objectif de créer une microstructure homogène à l'échelle d'une cellule dendritique. Il s'agit donc de trouver des conditions de traitement assurant un remplissage satisfaisant de cellules par précipitations secondaire. En même temps, il faut que cette précipitation reste fine. Cependant, la taille de précipités augmente avec la température. Il faut donc trouver un compromis en prenant en compte ces deux paramètres microstructuraux. Le Tableau V.1 rappelle les résultats de l'analyse comparative à l'échelle du MEB des microstructures vieilles dans la gamme de températures 700-850°C.

	700°C/100h	700°C/200h	725°C/100h	750°C/100h	800°C/100h	850°C/100h
ZPS (µm)	4.5	8.3	9	9.4	13	13.6
Diamètre moyen (nm)	180	220	200	240	260	280

**Tableau V.1** Largeur de la ZPS et taille moyenne des précipités après des vieillissements à 700 – 850°C.

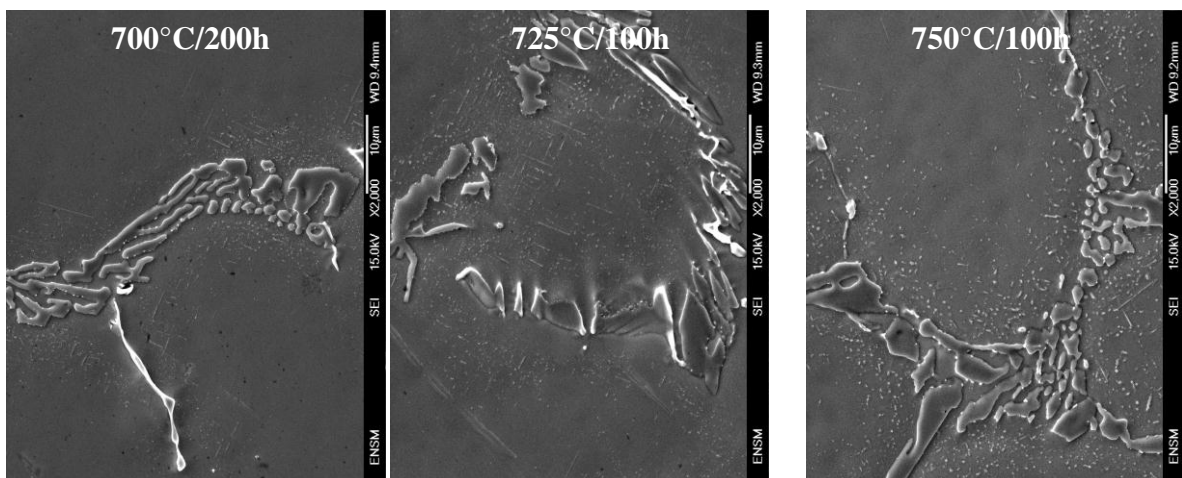
Rappelons les deux cas extrêmes :

- 700°C/100 h : ce traitement a permis de créer une précipitation très fine avec un niveau de remplissage de cellules insuffisant (Fig. IV.8)
- 850°C/100 h : à cette température la ZPS est suffisamment large, par contre la croissance des précipités est trop rapide, leur taille est pratiquement comparable à celles observées dans la microstructure vieillie à 980°C durant 200 h (Fig. V.1). De plus, comme il a été montré dans le Chapitre IV, la précipitation du NbC dans la microstructure vieillie à 850°C semble être moins abondante.



**Fig. V.1** Comparaison des microstructures vieillies à 850°C et à 980°C. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

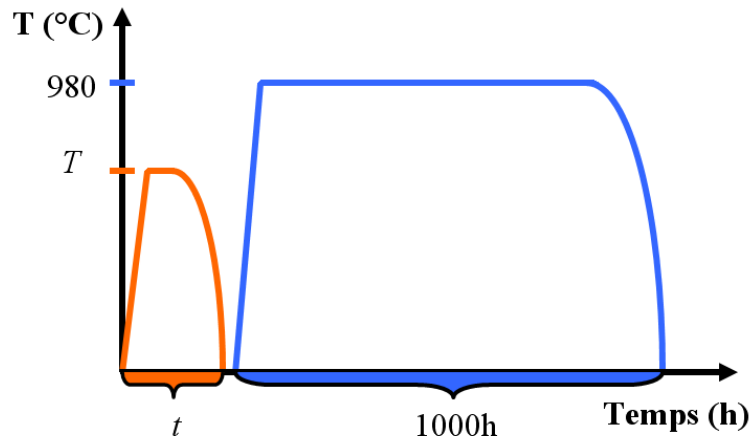
Sur la base de ces considérations, trois températures des prétraitements ont été choisies : 700, 725 et 750°C. Les prétraitements à 725 et 750°C dureront 100 heures. La diffusion d'éléments d'alliage à 700°C étant très lente, le temps du pré traitement à cette température sera doublé afin de renforcer son effet. La Fig. V.2 présente les trois microstructures choisies.



**Fig. V.2** Choix des conditions d'un pré traitement thermique : 700°C/200 h, 725°C/100 h et 750°C/100 h. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

## V.2 Réalisation des traitements complexes

Afin de vérifier l'influence d'un prétraitement sur l'évolution de la précipitation secondaire, des traitements complexes ont été effectués. La Fig. V.3 présente un schéma illustrant ce type de traitement. Les échantillons ont été d'abord prétraités à 700-750°C durant 2, 100 ou 200 heures. Ensuite, ils ont subi un vieillissement à 980°C, pendant 100 ou 1000 heures, simulant les conditions de service.

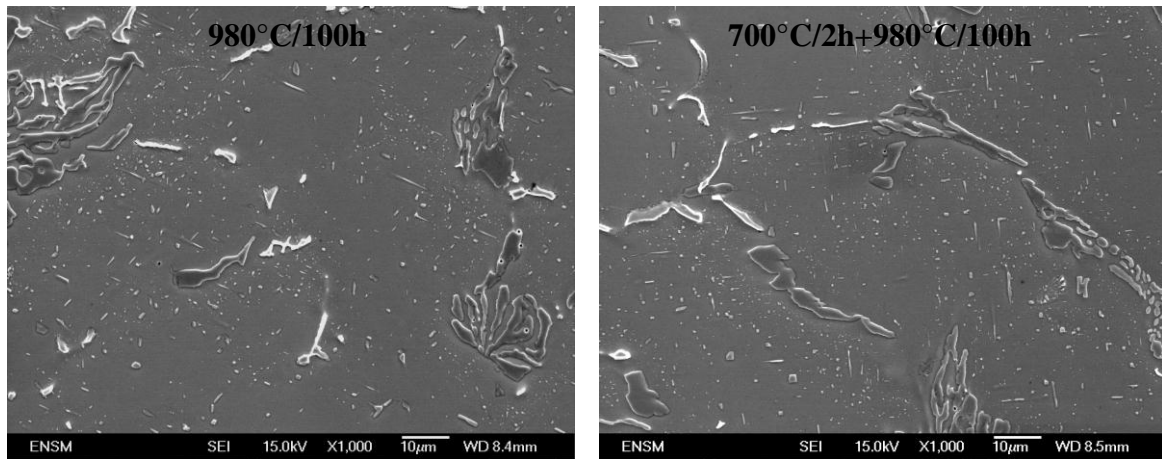


**Fig. V.3** Traitement complexe constitué d'un pré traitement à une température basse :  $T=700, 725$  ou  $750^{\circ}\text{C}$  durant 2, 100 ou 200 h, suivi d'un vieillissement à la température de service  $980^{\circ}\text{C}$  durant 100 ou 1000 h.

Dans les paragraphes suivants, les microstructures ayant subi des traitements complexes seront analysées.

### V.2.1 Microstructure des états ayant subi un traitement complexe : analyse au MEB

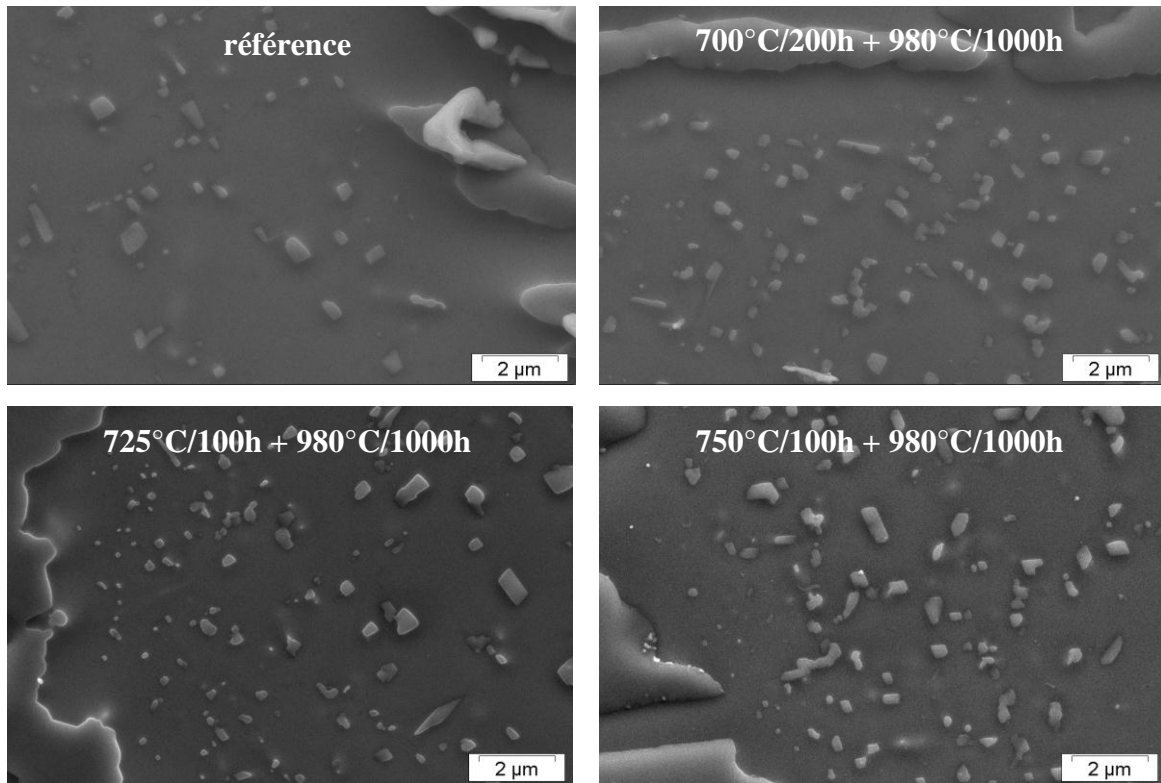
Avant de discuter les effets des prétraitements durant 100 et 200 h, nous présenterons les résultats d'un prétraitement très court à  $700^{\circ}\text{C}$  durant seulement 2 h (Fig. V.4). A l'échelle du MEB, la microstructure vieillie dans ces conditions est très proche de la microstructure à l'état coulé (Chapitre IV, Fig. IV.1) ; cependant, la présence des germes de taille nanométrique, pouvant servir de sites de germination, n'est pas *a priori* exclue. La différence entre deux microstructures présentées sur la Fig. V.4 n'étant pas flagrante, dans la suite de l'étude des prétraitements plus longs ont été effectués.



**Fig. V.4** Comparaison de deux microstructures ayant subi un recuit à 980°C de 100 heures dont une a été prétraitée à 700°C durant 2 heures. Microscopie à balayage en contraste des électrons secondaires.

La Fig. V.5 présente quatre microstructures vieilles à 980°C pendant 1000 h. Trois d'entre elles ont subi un prétraitement à une basse température avant un vieillissement à 980°C ; la quatrième, vieillie à 980°C sans prétraitement quelconque, sera considérée comme la structure de référence. La densité surfacique et le diamètre moyen des précipités ont été estimés à partir des images MEB (5 images par cas). Toutes les images analysées proviennent des zones similaires, à savoir à proximité immédiate d'un ancien précipité primaire de carbure de chrome. Les résultats seront résumés dans le Tableau V.2.

La distribution des tailles des précipités est large, elle va de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à environ 1 µm. Elle est presque identique dans les quatre microstructures : environ 70% constituent des précipités inférieurs à 300 nm ; 20% correspondent à des précipités dont la taille est comprise entre 300 et 500 nm et le reste, environ 10%, représente des précipités supérieurs à 500 nm. Outre la distribution de tailles, leur densité surfacique a été calculée. Dans toutes les microstructures ayant subi un prétraitement, celle-ci augmente par rapport à la microstructure de référence : dans la microstructure 750°C/100 h + 980°C/1000 h ce nombre augmente de 69%.



**Fig. V.5** Influence d'un pré traitement sur la précipitation secondaire. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

Traitement	Diamètre moyen (nm)	Densité surfacique de précipités ( $\mu\text{m}^{-2}$ )	Augmentation du nombre de précipités par rapport à l'état de référence (%)
Référence	430	0.36	-
700°C/192h +980°C/1000 h	410	0.40	11
725°C/100 h +980°C/1000 h	400	0.48	33
750°C/100 h +980°C/1000 h	400	0.61	69

**Tableau V.2** Diamètre moyen et densité surfacique des précipités dans les quatre microstructures vieilles à 980°C pendant 1000 heures avec ou sans un prétraitement thermique.

### V.2.2 Microstructure des états ayant subi un traitement complexe : analyse au MET

L'analyse de stabilité de phases dans la gamme de températures qui nous intéressent (700-1000°C) montre la présence majoritaire de trois phases :  $\gamma$ ,  $M_{23}C_6$  et NbC. Leur présence a été confirmée dans les alliages vieillis dans ce domaine de températures par des observations microstructurales (Chapitre IV). Elle a aussi été constatée par l'analyse en diffraction des rayons X des poudres issues de la dissolution des échantillons ayant subi des

prétraitements (Tableau V.3). Notons que dans trois cas, la présence de la phase CrNbN, dite phase Z, a été constatée : les raisons possibles de sa présence ainsi que ses effets envisageables sur le comportement mécanique seront discutés au Chapitre VII.

Traitement thermique	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	NbC	CrNbN
980°C/1000 h	+	+	+
725°C/100 h+980°C/1000 h	+	+	+
750°C/100 h+980°C/1000 h	+	+	-
700°C/200 h+980°C/1000 h	+	+	+

**Tableau V.3** Composition des phases dans les quatre microstructures. Diffraction des rayons X sur les poudres de carbures obtenues par la dissolution électrolytique.

Nos observations précédentes se sont limitées à l'échelle MEB, ce qui ne permet que l'observation des précipités du M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Les observations à l'échelle du MET (Chapitre IV) montrent la présence de très fins précipités du NbC. L'hypothèse de leur présence doit donc être vérifiée par cette technique pour des états microstructuraux ayant subi des traitements complexes.

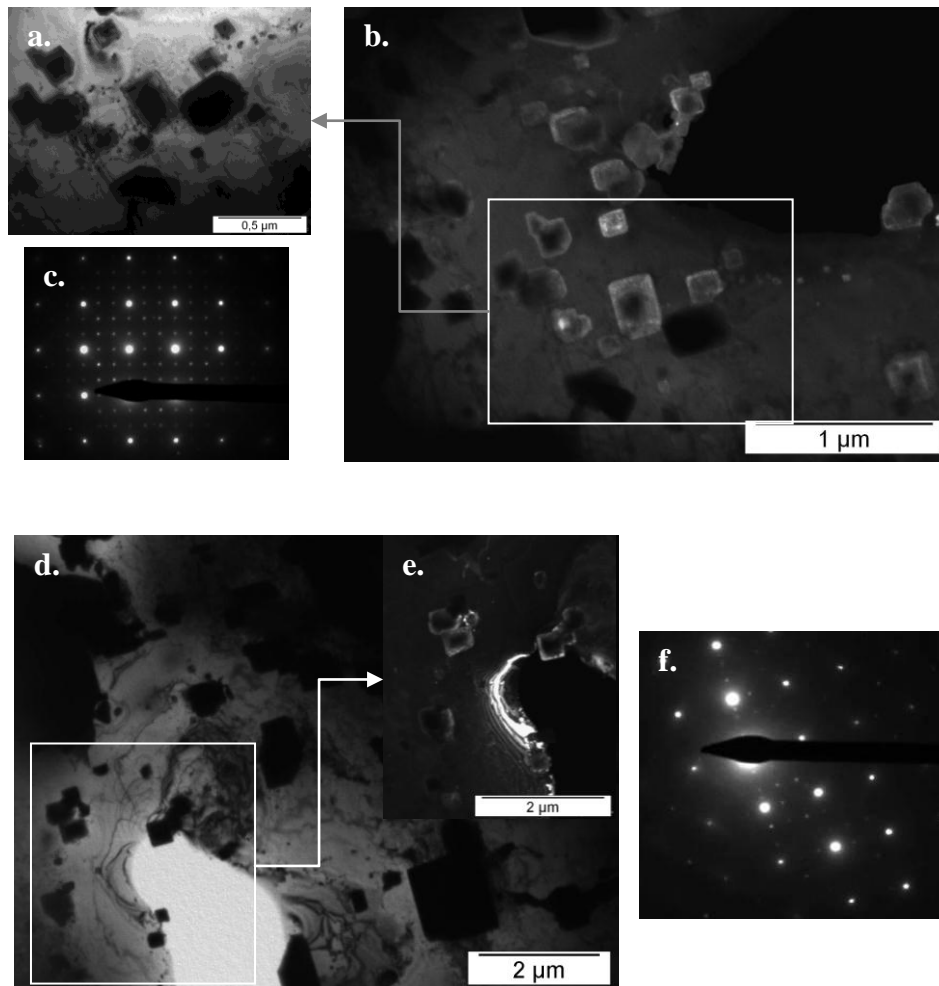
#### V.2.2.1 Précipitation du M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>

La population du M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, constituant la population majoritaire de précipitation secondaire, a été observée dans les deux microstructures étudiées : 980°C/1000 h (référence) et 750°C/100 h + 980°C/1000 h. La Fig. V.6 présente des images prises en champ clair et en champ sombre ainsi que des diagrammes de diffraction. Le diamètre des précipités du M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> a été estimé à partir des images provenant du MET, pour chaque cas une vingtaine de mesures a été prise :

- à 980°C/1000 h, leur taille varie de 114 à 280 nm, la moyenne étant de 193 nm
- à 750°C/100 h + 980°C/1000 h, leur taille de 95 à 258 nm, la moyenne étant de 162 nm.

Ces précipités appartiennent à la classe des précipités les plus fins. Les observations microstructurales effectuées en MEB montrent que la distribution des tailles du M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> est très large, elle s'étend de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à un micromètre. La taille du M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> semble légèrement plus faible dans la microstructure ayant subi le prétraitement à 750°C. Par contre, il est à noter que la statistique de ces mesures reste très faible due à la caractéristique propre du MET. D'autre part, la densité apparente des précipités qui paraît élevée, n'est en effet qu'un artefact de la projection surfacique d'une information venant d'un volume.

Les précipités analysés au MET prennent des formes géométriques, en majorité carrées. Les diagrammes de diffraction mettent en évidence un rapport d'orientation « cube-en-cube » entre la matrice et les précipités du  $M_{23}C_6$ , ce qui a également été observé dans des états vieillis présentés dans le Chapitre IV. De plus, comme après des vieillissements durant 100 h, le  $M_{23}C_6$  est semi-cohérent avec la matrice.

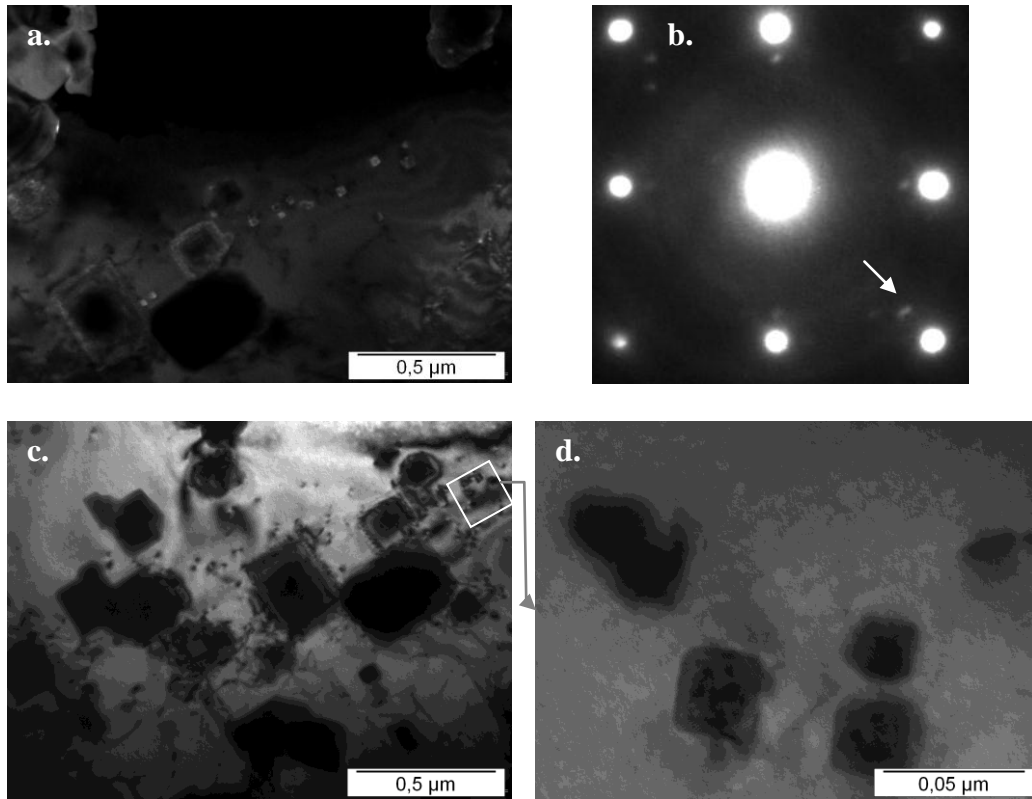


**Fig. V.6** Comparaison de la microstructure de référence, vieillie à 980°C pendant 1000 h (a., b., c.) avec la microstructure ayant subi un traitement complexe, 750°C 100 h + 980°C 1000 h (d., e., f.). Analyse fine au MET dans l'axe de zone [100]. Imagerie en champs clair (a., d.) et en champs sombre (b., e.). Diagrammes de diffraction (c., f.).

#### V.2.2.2 Précipitation du NbC

Les Fig. V.7 a. et c. montrent une coexistence du  $M_{23}C_6$  (qui a été identifié sur la Fig. V.6 b.) et du NbC dans la microstructure de référence. Les précipités du NbC sont présentés en détail sur la Fig. V.7 d. La nature de ces petites particules a pu être confirmée par l'analyse d'un diagramme de diffraction en orientation proche de l'axe de zone [100]. Sur ce

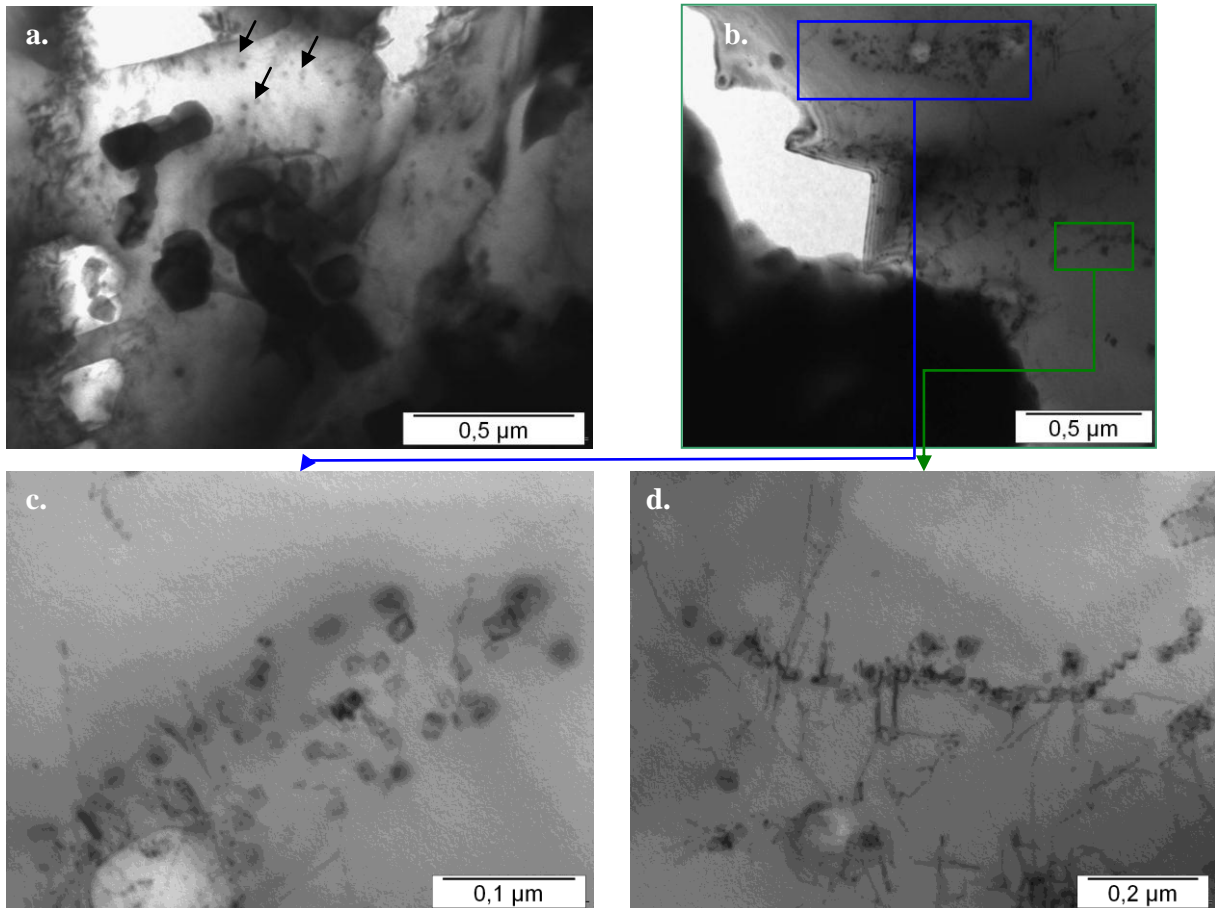
diagramme de grandes tâches brillantes proviennent de la matrice et une faible tâche supplémentaire, indiquée par la flèche, vient du carbure NbC.



**Fig. V.7** Précipités du NbC dans la microstructure vieillie à 980°C pendant 1000 h. Imagerie MET en champs clair (c., d.) et en champs sombre (a.). Diffraction de la matrice et du NbC, axe de zone [100].

La Fig. V.8 présente l'état de précipitation dans la microstructure ayant subi le traitement complexe : 750°C/100 h + 980°C/1000 h. Dans la microstructure, le carbure  $M_{23}C_6$  coexiste avec le NbC (Fig. V.8 a. ; les flèches noires indiquent le NbC). Dans les échantillons étudiés de nombreuses zones comme celle présentée sur la Fig. V.8 b. ont été observées. Cette zone, à proximité d'un ancien carbure primaire de chrome, est particulièrement riche en petits précipités. Les images c. et d. sur la même figure montrent la précipitation du NbC en détail : il précipite principalement de manière hétérogène. L'alignement du NbC comme le présente la Fig. V.8 d. confirme la germination préférentielle du NbC sur les lignes des dislocations. Rappelons que ce type de germination a déjà été observé dans la microstructure vieillie à 750°C durant 100 h (Chapitre IV). Nous pouvons donc constater que le mécanisme de précipitation n'a pas changé : les sites de germination créés à basse température ont été conservés durant le vieillissement long à 980°C. Conformément à nos attentes, dans les microstructures ayant subi un prétraitement, la croissance du NbC à 980°C se fait sur les germes préexistants.

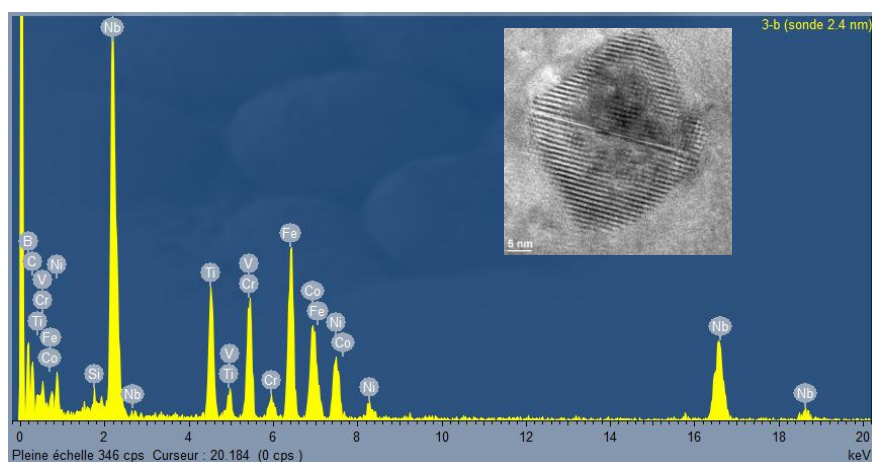




**Fig. V.8** Précipités du NbC dans la microstructure vieillie à 750°C/100 h+980°C/1000 h : **a.** : coexistence du  $M_{23}C_6$  et NbC ; **b.** : large zone riche en fins précipités NbC ; **c.** et **d.** : détails de la zone présentée sur l'image b. Imagerie MET, orientation de lame proche de l'axe de zone [100].

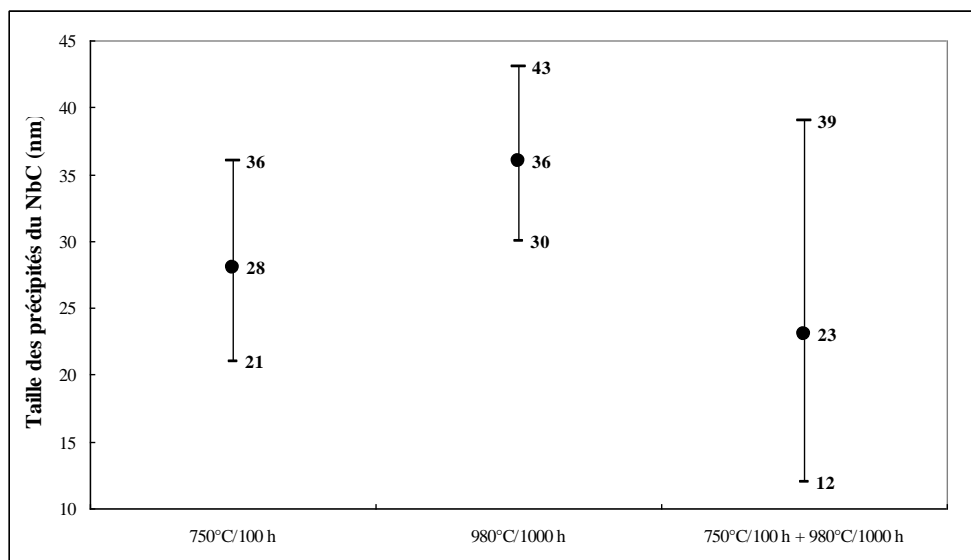
L'analyse chimique des lames minces par EDX au MET a montré, outre la présence de niobium, un enrichissement en titane de nombreux précipités de ce type : ces résultats sont analogues aux résultats présentés dans le Chapitre IV (Fig. IV.37). L'enrichissement du NbC en titane est un phénomène connu. Dans ce carbure, le titane peut remplacer le niobium dans toute la gamme de températures étudiées. Finalement, la dernière question concerne un éventuel enrichissement en azote de ces précipités. La présence de la phase Z a été signalée dans des aciers austénitiques additionnés avec le niobium [Sou05] : celle-ci peut apparaître dans la microstructure au détriment du NbC suite à des vieillissements longs. Les traces de cette phase ont été identifiées dans les poudres de carbures par la diffraction des rayons X. Afin de vérifier la composition chimique des précipités en question, une lame mince ayant subi le prétraitement à 750°C suivi du vieillissement à 980°C durant 1000 h a été analysée en STEM. Les précipités analysés possèdent la structure de type cfc, ce qui exclut la phase Z ayant une structure tétragonale. Notons que ses précipités prennent la forme de plaquettes

(Fig. 1.20). De plus, une analyse fine par EDX nous apporte un argument supplémentaire : ces précipités sont riches en niobium, en titane et en carbone et ils ne contiennent pas d'azote.



**Fig. V.9** Carbure de Nb, Ti et V dans la microstructure ayant subi le traitement complexe : 750°C/100 h + 980°C/1000 h. EDX STEM. Centre Lyonnais de Microscopie.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à la coalescence du NbC. Le diamètre des précipités NbC a été mesuré sur des images provenant du MET en orientation proche de l'axe de zone [100], une dizaine de mesures étant prise. Les résultats sont présentés sur la Fig. V.10. Evidemment la statistique de ces mesures reste faible.



**Fig. V.10** Diamètre moyen du NbC dans les microstructures de référence : 750°C/100 h et 980°C/1000 h et dans la microstructure de l'alliage ayant subi le traitement complexe : 750°C/100 h + 980°C 1000 h.

La Fig. V.10 compare la taille du NbC dans deux microstructures de référence (750°C/100 h et 980°C/1000 h) avec celle dans la microstructure ayant subi un traitement

complexe (750°C/100 h + 980°C/1000 h). Les carbures créés à 750°C subissent une légère dissolution durant le vieillissement à 980°C, le taux volumique d'équilibre de NbC à 750°C étant plus important qu'à 980°C. Notons que le prétraitement à 750°C semble affiner la taille moyenne du NbC. Dans la gamme de températures s'étendant de 750 à 980°C la taille du NbC reste fine. Ce carbure, connu de sa résistance à la coalescence [Shi10], procure au matériau un renforcement par précipitation.

### ***V.3 Effets des prétraitements sur le comportement en fluage***

Les essais de fluage de l'alliage « C » ont été effectués dans le laboratoire STM au Brésil. Compte tenu des conditions de service des tubes, deux mécanismes de fluage peuvent intervenir : le fluage dislocations et le fluage diffusion. La microstructure de l'alliage « C » est optimisée en termes de fluage diffusion. Dans le chapitre présent, nous proposons une optimisation microstructurale par le biais d'un prétraitement à une température plus basse par rapport à la température de service. Une telle démarche permet d'affiner la précipitation secondaire : suite à un vieillissement long (1000 h à 980°C), pour le même taux volumique de précipités, les microstructures prétraitées sont caractérisées d'une densité surfacique de précipités plus importante (Tableau V.2). Nous nous sommes donc intéressés aux effets des prétraitements proposés sur la tenue en fluage de l'alliage « C ». Pour ceci, les éprouvettes ayant subi les prétraitements ont été testés en conditions de fluage.

#### **V.3.1 Conditions d'essais de fluage**

Trois types d'échantillons prétraités ont été testés en fluage:

- 700°C/2 h nommé **LS**,
- 700°C/200 h nommé **LL**,
- 750°C/100 h nommé **HL**.

Les microstructures vieilles dans ces conditions sont présentées dans le Chapitre IV. Notons que le cas LS correspond pratiquement à l'état coulé de l'alliage « C ». Les états LL et HL sont caractérisés par une fine précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  et du NbC.

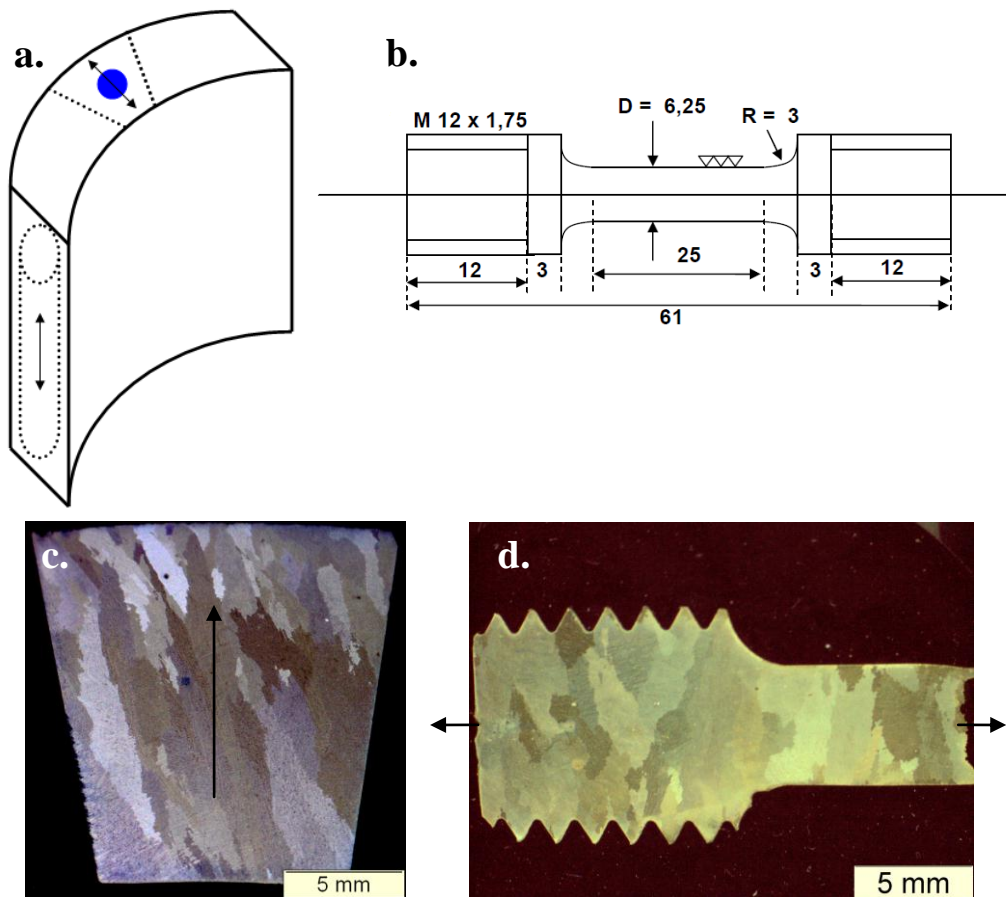
Les essais de fluage sous air ont été réalisés à charge constante sur des machines d'une capacité de 10 kN dans les conditions suivantes :

- à 950 °C sous 45 et 60 MPa,
- à 1050°C sous 25, 40 et 45 MPa,
- à 1100°C sous 17.5, 25 et 30 MPa.

Lors des essais, le contrôle de température a été réalisé à l'aide de thermocouples. La température a été maintenue constante avec une précision de 1°C. Les valeurs des contraintes

appliquées lors de ces essais sont largement plus élevées que le niveau de contraintes que les tubes de reformage subissent en service, celles-ci étant de l'ordre d'une dizaine de MPa. Bien évidemment, plus la contrainte est basse, plus la durée d'essai devient importante. En effet, les essais de fluage sous charge de quelques MPa ne pouvaient pas être réalisés pour des raisons pratiques.

Les éprouvettes pour les essais de fluage ont été découpées d'abord sous formes de cylindres dans le sens longitudinal du tube comme le montre la Fig. V.11 a.



**Fig. V.11** Découpe des éprouvettes pour le fluage et orientation des grains : **a.** découpe des cylindres dans le sens longitudinal du tube, **b.** géométrie détaillée des éprouvettes testées en fluage, **c.** orientation des grains dans la section transversale, **d.** orientation des grains dans des éprouvettes de fluage.

La géométrie des éprouvettes de fluage est présentée sur la Fig. V.11 b. Dans les conditions de service, les tubes subissent une contrainte radiale. Issue de la circulation des gaz ; elle agit dans le sens de l'axe de grains colonnaires, comme le montre la flèche noire sur la Fig. V.11 c. : en effet elle est quasi parallèle à la plupart des joints de grains. Due à la méthode de découpe des éprouvettes, le rapport entre le sens de la contrainte appliquée lors des essais et l'orientation des grains est différent : celle-ci est perpendiculaire à un nombre

important de joints de grains (Fig. V.11 d.). En conditions réelles, la fraction des joints de grains perpendiculaires à la contrainte est beaucoup plus faible qu'en conditions d'essai. Malheureusement, seule une découpe longitudinale permettrait de préparer des éprouvettes représentatives du matériau dans les conditions de sollicitations.

### V.3.2 Essais de fluage : durée de vie

L'ensemble des résultats de fluage réalisés sur 24 éprouvettes est disponible dans l'Annexe 2. A titre d'exemple, la Fig. V.12 présente les courbes de fluage obtenues à 950°C sous contrainte de 45MPa. Les éprouvettes LL et HL, ayant subi un prétraitement, montrent une augmentation de la durée du fluage secondaire par rapport à l'éprouvette LS, correspondant pratiquement à l'état coulé. Le taux de déformation durant le fluage tertiaire dans le cas LS est le plus élevé.

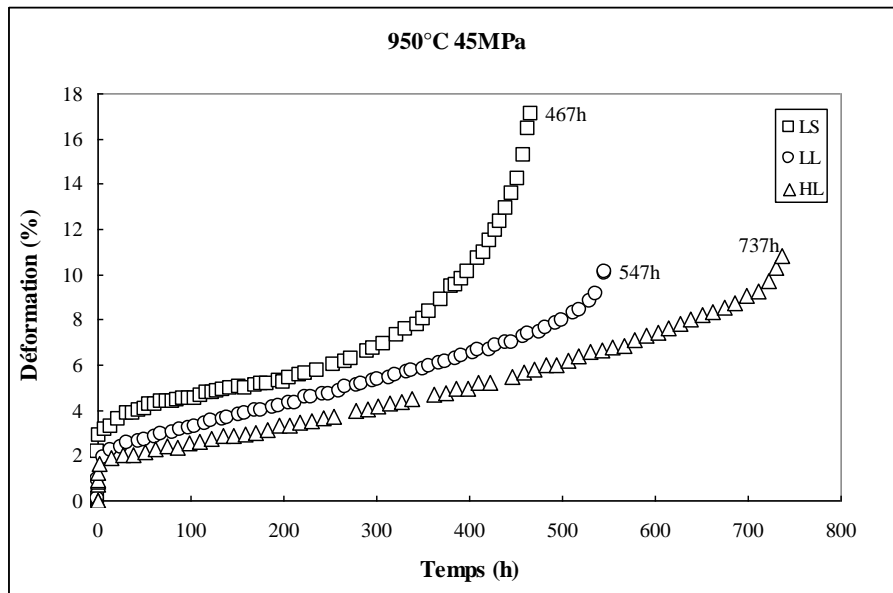
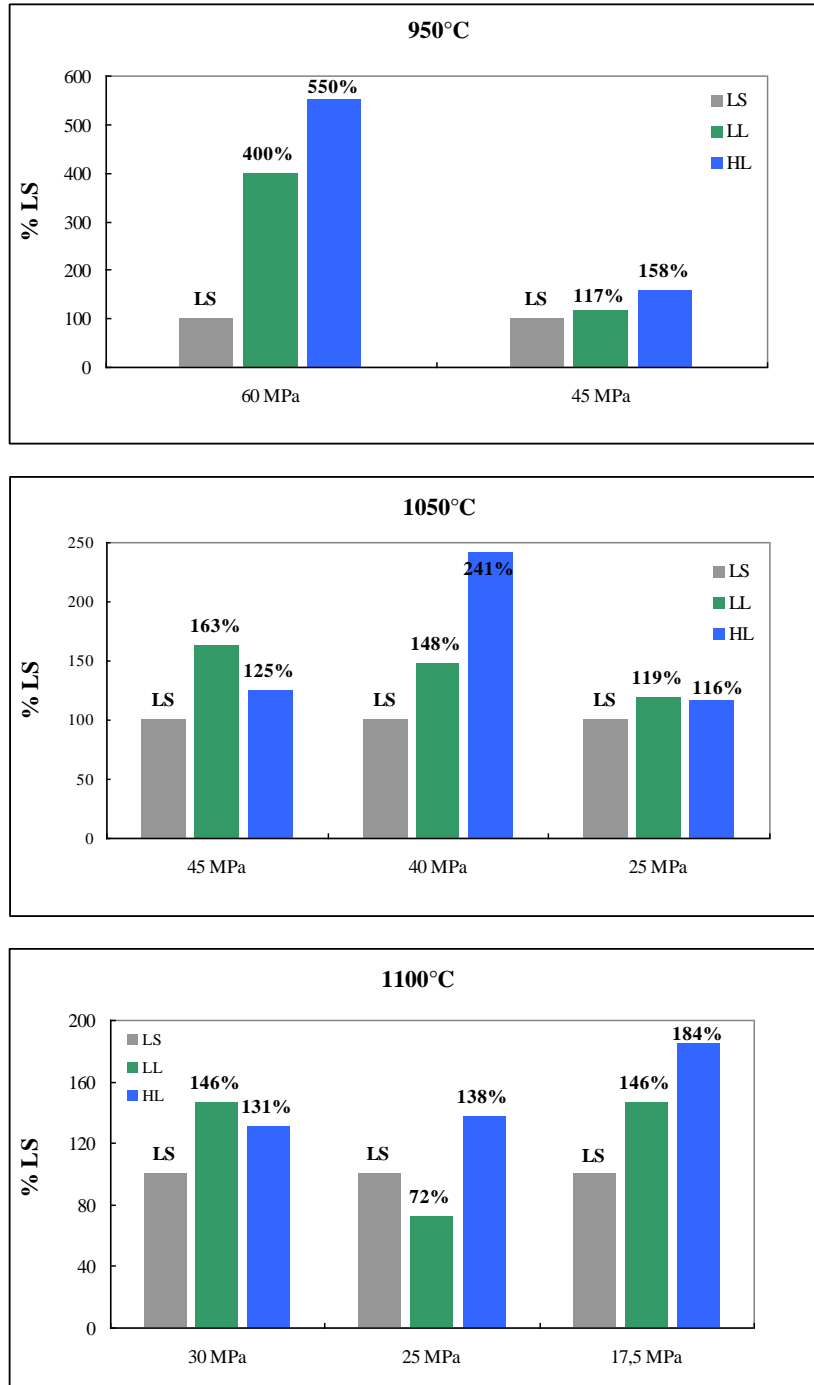


Fig. V.12 Courbes de fluage obtenues à 950°C sous contrainte de 45MPa.

La Fig. V.13 présente le gain de la durée de vie des éprouvettes ayant subi un prétraitement par rapport à l'état de référence LS dans toutes les conditions d'essais. Sauf un cas (LL, 1100°C, 25 MPa), les éprouvettes prétraitées montrent une durée de vie plus importante par rapport à l'état de référence LS testé dans les mêmes conditions. Selon les conditions, la durée de vie en fluage des éprouvettes s'accroît de 117-400% dans le cas LL et de 116-550% dans le cas HL par rapport à l'état de référence LS.



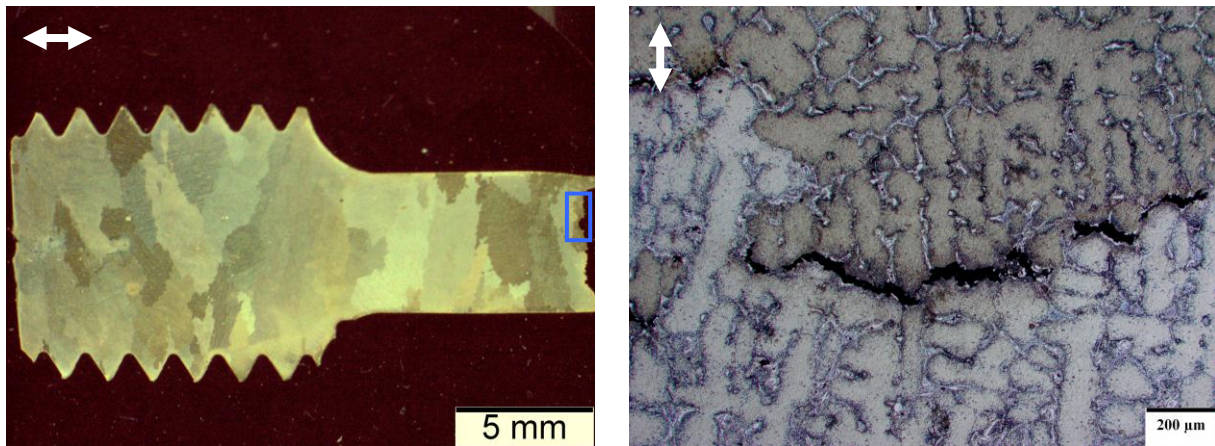
**Fig. V.13** Gain de la durée de vie des éprouvettes prétraitées LL et HL par rapport à l'état de référence LS.  
Tests de fluage réalisés à 950-1100°C sous contrainte 17.5-60MPa au laboratoire STM.

Plusieurs éprouvettes ont été sélectionnées pour les observations microstructurales :

- les échantillons testés à 950°C : cette température est la plus proche de la température de service,
- les échantillons testés à 1100°C sous charge de 25 MPa : c'est le seul cas de détérioration de la tenue en fluage suite à un prétraitement.

### V.3.3 Analyse microstructurale

Nous nous sommes intéressés à l'évolution microstructurale de l'alliage en conditions de fluage. Les observations microstructurales à l'échelle macroscopique des éprouvettes fluées à 950°C sous 45 MPa montrent que des fissures se développent le long du réseau d'anciens carbures primaires ; un exemple de telle fissuration, représentatif de tous les cas analysés, est présenté sur la Fig. V.14.



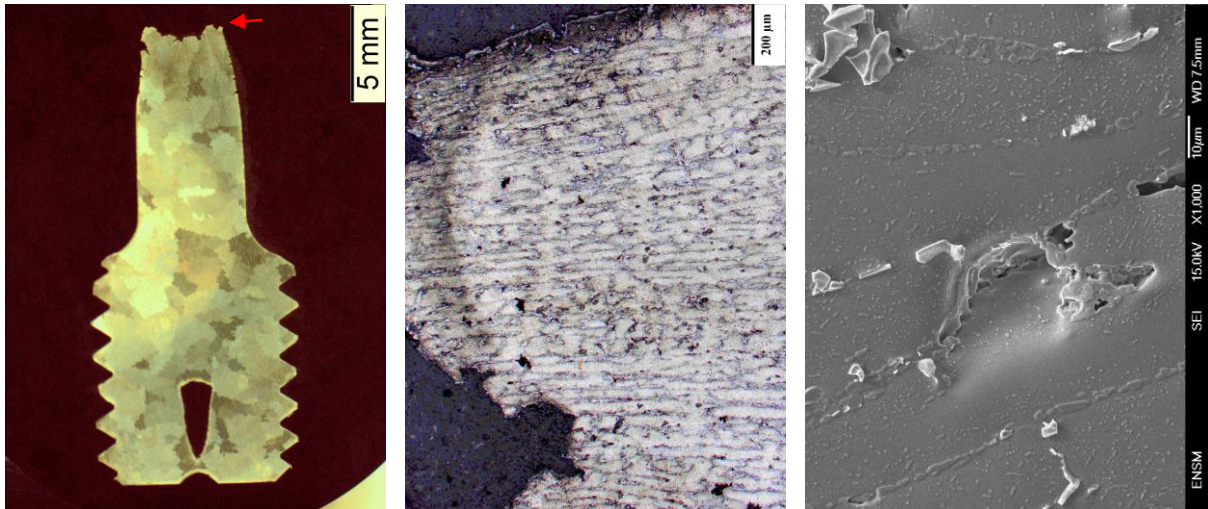
**Fig. V.14** Développement des fissures dans la microstructure de l'éprouvette HL fluée à 950°C sous 45 MPa. Microscopie optique.

Les échantillons testés sous 60 MPa montrent un taux de déformation à la rupture élevé :

- LL et HL : 18 et 20% d'allongement, 45 et 36 % de réduction d'aire,
- LS: 32 % d'allongement et 71% de réduction d'aire.

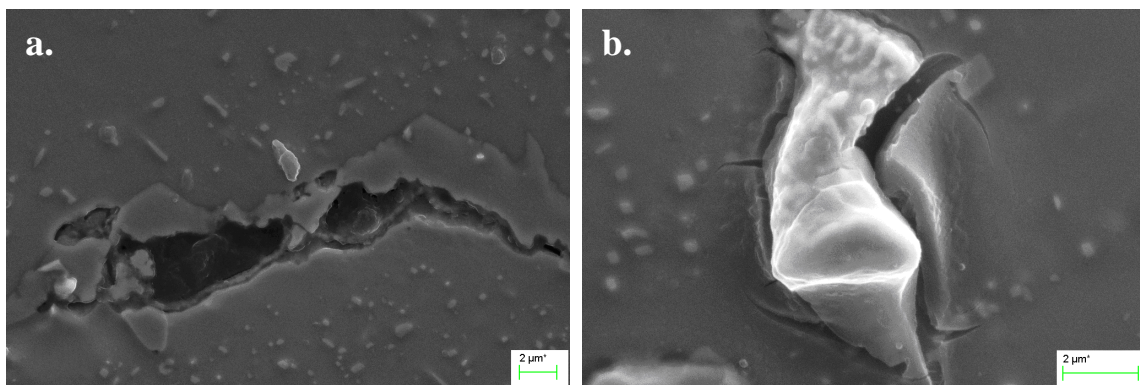
Les observations microstructurales de ces échantillons confirment une localisation de déformation plastique : les cellules dendritiques sont allongées dans le sens de la sollicitation (Fig. V.15). Voicu et al. [Voi09] qui ont testé en fluage deux alliages HP dans les températures 980 et 1050°C et sous des contraintes comprises entre 20-50MPa ont constaté qu'au-dessus de 30MPa la localisation de déformation plastique est responsable de l'endommagement du matériau.





**Fig. V.15** Localisation de déformation plastique dans l'éprouvette L, testé à 950°C sous 60MPa. Microscopie optique et électronique à balayage.

Afin d'étudier l'amorçage de fissuration, nous avons analysé la microstructure des échantillons flués dans des zones éloignées des faciès de rupture. Ces observations mettent en évidence que, dans toutes les microstructures observées, l'interface matrice/ancien carbure primaire de chrome et l'interface matrice/carbure primaire de niobium sont des endroits privilégiés du développement de cavités (Fig. V.16).

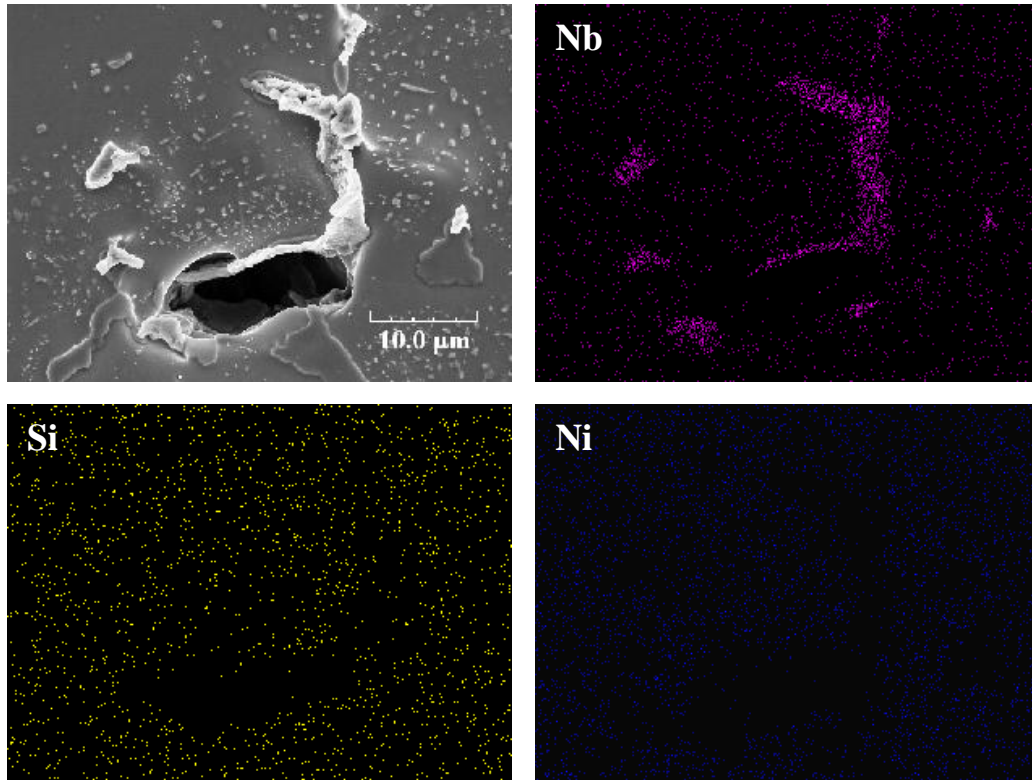


**Fig. V.16** Amorçage de fissuration : **a.** fissuration à l'interface ancien carbure primaire de chrome/matrice, LS 950°C 45MPa 467h, **b.** fissuration à l'interface carbure primaire de niobium/matrice, LL 950°C 45MPa 547 h. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.

Nous nous sommes intéressés à l'effet éventuel de la phase G sur la rupture en fluage des éprouvettes. Dans les alliages HP, la phase G, considérée par certains auteurs comme nocive [Shi08], peut être associée au développement des cavités à l'interface matrice/phase G : la transformation du carbure NbC en la phase G conduit à une augmentation considérable de volume [Eco97], ce qui crée une source de contraintes. De nombreuses analyses chimiques

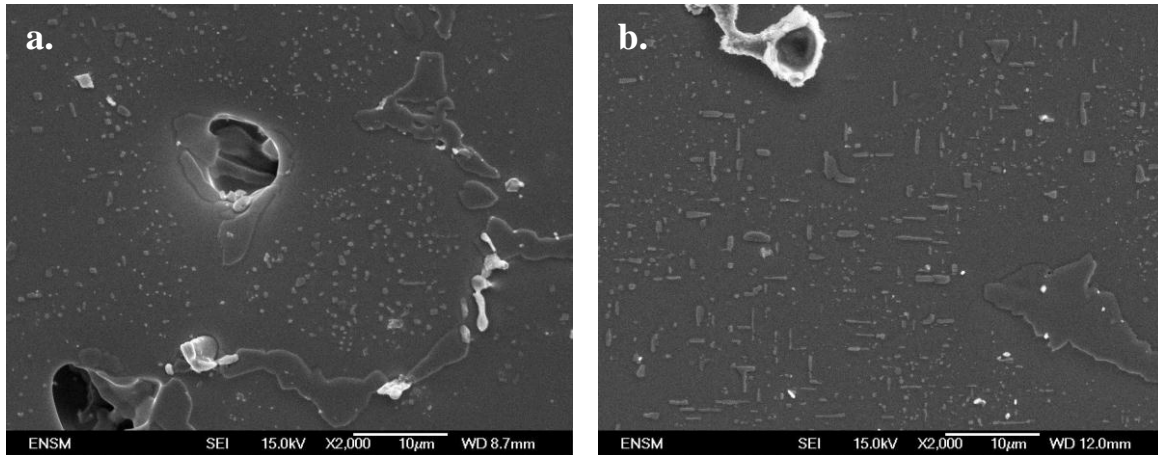


des cavités montrent que celles-ci se développent à l'interface matrice/carbure primaire de niobium, l'enrichissement simultané de ce dernier par nickel et silicium n'a pas été constaté (Fig. V.17). La présence de la phase G n'a pas été confirmée même dans la microstructure des éprouvettes fluées à 950°C sous 45MPa. Ces éprouvettes présentent des temps à rupture importants qui peuvent favoriser l'instabilité du NbC vers la phase G.



**Fig. V.17** Analyse chimique d'une cavité à proximité d'un carbure primaire de niobium. Distribution du niobium, du silicium et du nickel dans la zone analysée. MEB EDX.

La précipitation secondaire dans les microstructures fluées possède les mêmes caractéristiques que la précipitation dans les microstructures vieilles sans sollicitation mécanique : sa distribution est très hétérogène, les cellules dendritiques n'étant pas entièrement remplies. Dans la microstructure fluée à 1100°C sous 25 MPa de l'alliage LL, nous avons constaté une forte coalescence de la précipitation secondaire. Ce phénomène est probablement à l'origine d'une moins bonne tenue au fluage par rapport à l'échantillon LS testé dans les mêmes conditions (Fig. V.18 b.).



**Fig. V.17** Etat de précipitation secondaire dans la microstructure des éprouvettes testées à 1100°C sous 25MPa : *a. LS, b. LL. Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.*

### V.3.4 Identification des mécanismes de fluage

Afin d'identifier le mécanisme prépondérant de fluage, nous avons tracé les courbes de Norton pour l'ensemble des résultats. La Fig. V.18 présente ces diagrammes sur lesquelles la valeur de vitesse minimale de déformation de fluage pour chaque température et chaque prétraitement est donnée en fonction de la contrainte. Selon la loi de Norton (1.2), la vitesse de déformation dépend de la contrainte en puissance  $n$ . Le Tableau V.4 contient toutes les valeurs du paramètre  $n$  en fonction du prétraitement et de la température. Notons cependant que les valeurs présentées dans ce tableau en parenthèse ont été obtenues qu'à partir de deux points expérimentaux, ces valeurs sont donc à prendre avec précautions. Le paramètre  $n$  prend des valeurs élevées ce qui indique que le fluage dislocations est le mécanisme prépondérant. A 950 et 1050°C, les valeurs du  $n$  les plus élevées correspondent au cas de référence LS.

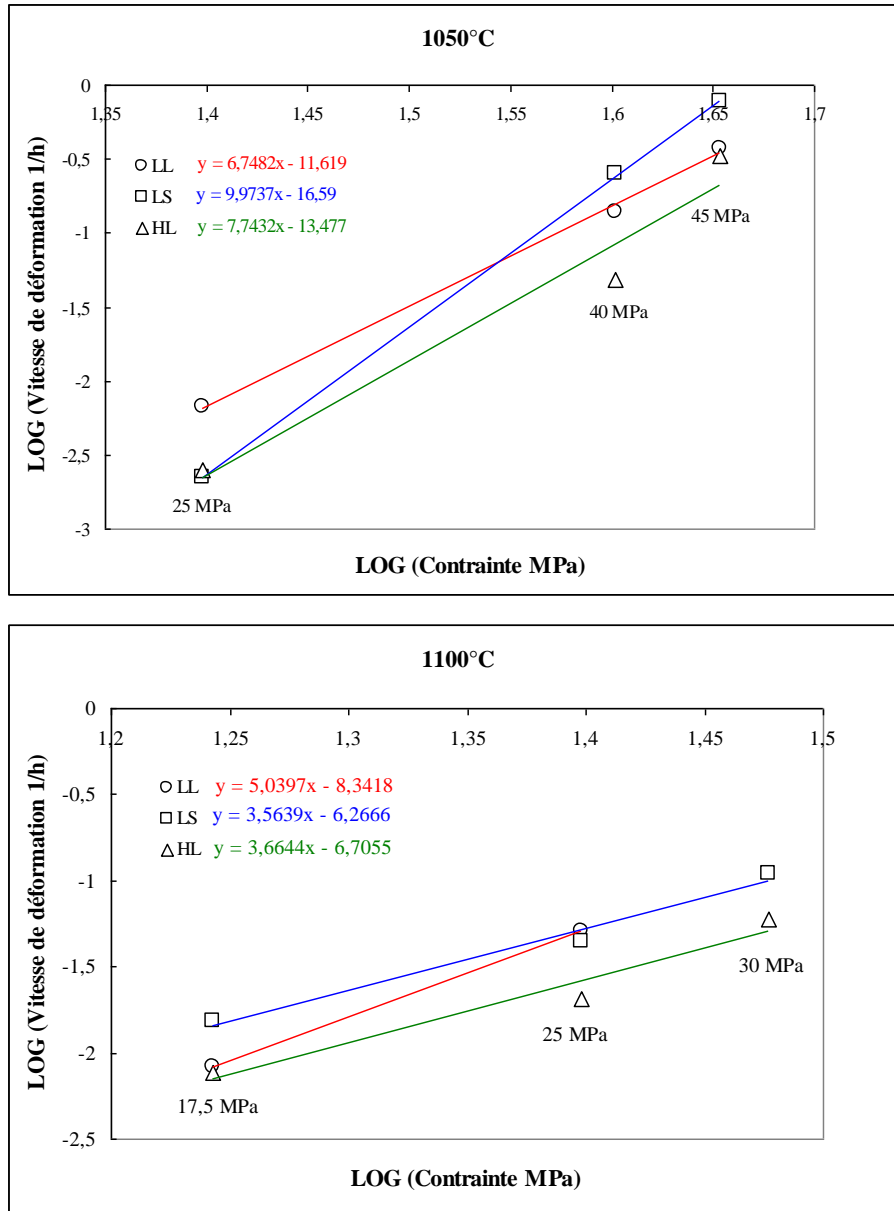


Fig. V.18 Représentation de résultats de fluage à 1050 et 1100°C sur des diagrammes de Norton.

	Paramètre de Norton		
	950°C	1050°C	1100°C
<b>LL</b>	(8,6)	6,7	(5)
<b>LS</b>	(16,4)	10	3,6
<b>HL</b>	(7,7)	7,7	3,7

Tableau V.4 Valeurs du paramètre de Norton à 950, 1050 et 1100°C en fonction du prétraitement.

La Fig. V.19 compare les résultats de fluage obtenus pour les échantillons LS, LL et HL dans un diagramme de Larson-Miller. La construction d'un diagramme de ce type consiste à représenter le logarithme de la contrainte en fonction du paramètre de Larson-Miller :

$$P_{LMP}=T \times (C + \log(t_r)) \quad (5.1)$$

avec:

**T** – température de l'essai (K),

**C** – constante,

**t<sub>r</sub>** – temps à rupture (h)

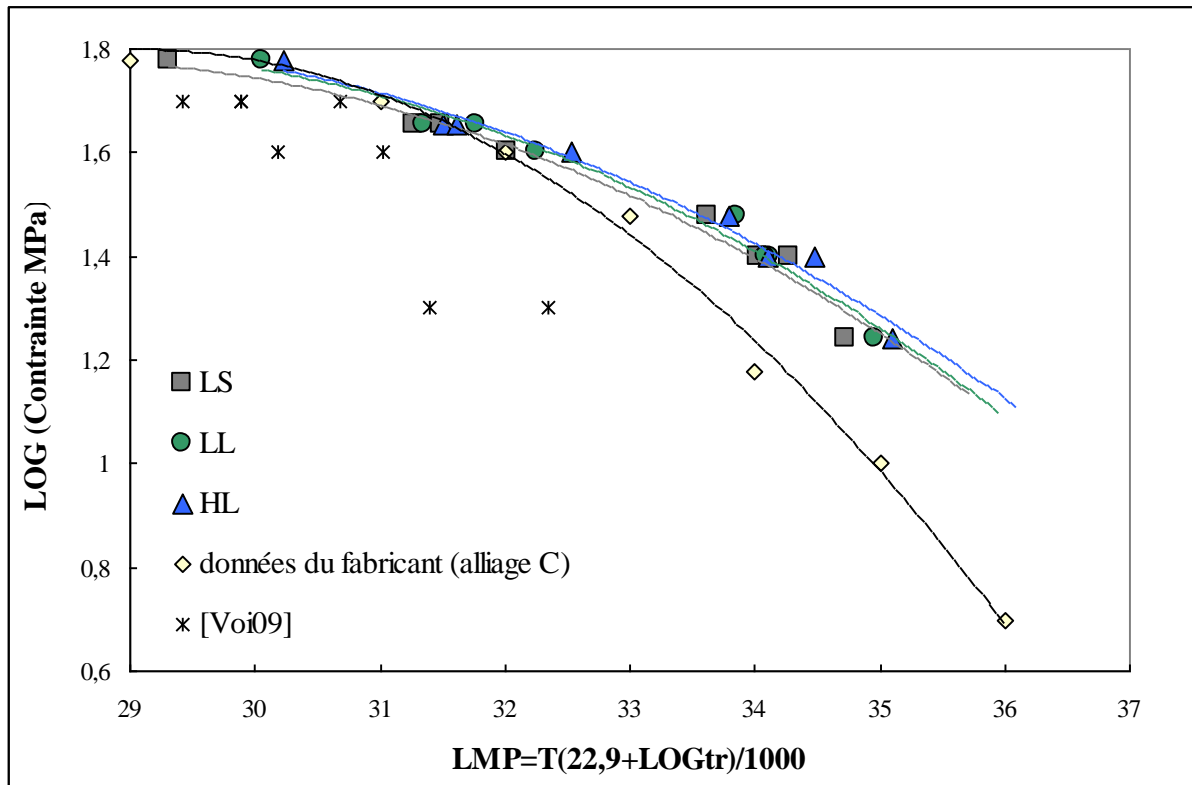


Fig. V.19 Représentation des résultats de fluage sur un diagramme de type Larson-Miller [Sch09], [Voi09].

Pour la construction de notre diagramme, nous avons utilisé la valeur de la constante *C* de l'ordre de 22,9, utilisé par Voicu et al. dans leur étude concernant un alliage HP proche du notre en termes de composition chimique et de macrostructure [Voi09]. Sur la Fig. V.19 nos propres résultats d'éprouvettes vieilles sont confrontés aux résultats présentés dans l'étude de Voicu et al. ainsi qu'à la résistance au fluage de l'alliage « C » à l'état coulé (données du fabricant des tubes). Le diagramme de Larson Miller permet de prévoir la durée d'un essai sur la base d'une courbe intégrant des résultats de fluage obtenus pour de différentes températures et contraintes. Notons que les courbes obtenues pour les états vieillis LS, LL et HL prévoient des valeurs du paramètre  $P_{LMP}$  plus importantes, à même niveau de contrainte et de température, que la courbe obtenue pour l'état coulé de l'alliage « C ». De ce fait ces

prétraitements thermiques permettent une augmentation de la durée de vie des tubes. Cependant, l'effet bénéfique des prétraitements en service devrait être plus significatif vu la découpe des éprouvettes favorisant le développement des cavités aux joints de grains.

L'analyse des résultats de fluage indique que le mécanisme de fluage dislocations est prépondérant. Les prétraitements thermiques effectués à 700°C et 750°C procurent un affinement de la précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$  en assurant un nombre de germes plus important ce qui permet de retarder la coalescence. De plus, comme nous avons montré dans le Chapitre IV, suite à un traitement à 750°C durant 100 h, de nombreux précipités du NbC ancrés sur les lignes de dislocations sont présents dans la microstructure. Ces fins précipités résistants à la coalescence agissent comme des barrières au mouvement de dislocations. Ces deux phénomènes sont à l'origine des améliorations notables de la tenue en fluage des éprouvettes prétraitées de l'alliage « C » par rapport à l'état de référence.





## Chapitre VI Modélisation de la cinétique de précipitation secondaire

L'objectif majeur de cette étude est de modéliser les observations expérimentales des microstructures vieilles de l'alliage « C ». D'une part, la cinétique de deux populations de précipités secondaires dans l'austénite, du  $M_{23}C_6$  et du NbC a été modélisée en déterminant l'évolution de leurs rayons moyens et de leur taux volumiques dans le temps et en simulant les effets de la température. D'autre part, l'objectif à long terme consiste à proposer des moyens de simulation prédictive de l'état de précipitation secondaire dans d'autres alliages de type HP, dont la composition chimique varierait légèrement, ce qui, *a priori*, ne changerait pas la composition chimique des précipités. La difficulté majeure d'une telle simulation réside dans le choix de données d'entrée, basées sur des propriétés physiques du matériau étudié ; en particulier, il s'agira de l'énergie d'interface entre le précipité et la matrice. Les données disponibles dans la littérature sont peu nombreuses et de fois contradictoires. Cependant, notre étude expérimentale de la précipitation en conditions isothermes nous fournit des données quantitatives, comme la taille des précipités en fonction de la température et du temps de vieillissement, qui peuvent être utiles pour identifier les données d'entrée peu sûres.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à une brève présentation du logiciel PRISMA. Ensuite, nous discuterons du choix du mode de germination et nous procéderons à un ajustement de l'énergie de l'interface pour chaque précipité compte tenu de nos données expérimentales. Finalement, nous présenterons les résultats de nos simulations.

### VI.1 Logiciel PRISMA

#### VI.1.1 Généralités

PRISMA est le logiciel de la société Thermo-Calc, paru au printemps 2012, qui permet de modéliser la cinétique des réactions de précipitation dans des conditions isothermes, dans des systèmes complexes, constitués de nombreux éléments et phases [Pri12]. Le logiciel utilise la méthode numérique de Kampmann et Wagner [Wag91] qui permet de prédire l'évolution de tailles des précipités lors de la germination, de la croissance et de la coalescence. La méthode s'appuie sur la théorie de nucléation et de croissance de Langer et Schwarz [Lan80]. Dans le logiciel PRISMA, la coalescence est incluse à l'étape de croissance par la prise en compte de l'effet de Gibbs Thomson.

Le logiciel PRISMA est lié à l'approche CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) dans laquelle chaque phase susceptible d'apparaître dans le système doit être traitée comme un sous ensemble thermodynamique dans le système global. En effet, l'énergie



libre de chacune des phases et la mobilité atomique qui la caractérisent sont modélisées indépendamment. L'optimisation des paramètres ajustables du modèle nécessite une validation basée sur des données expérimentales. Le logiciel PRISMA peut être utilisé en parallèle avec les logiciels Thermo-Calc et DICTRA et se servir de leurs bases de données, le premier donnant l'accès à l'état d'équilibre des phases et le second, simulant des transformations contrôlées par la diffusion. La Fig. VI.1 présente le schéma des données d'entrée qui seront utilisées pour une simulation de la cinétique de précipitation dans un système donné. Ces données permettront de modéliser, à l'aide du logiciel, la cinétique de la précipitation secondaire de la phase  $\beta$  au sein de la matrice  $\alpha$ , ainsi que les compositions chimiques des phases en présence.

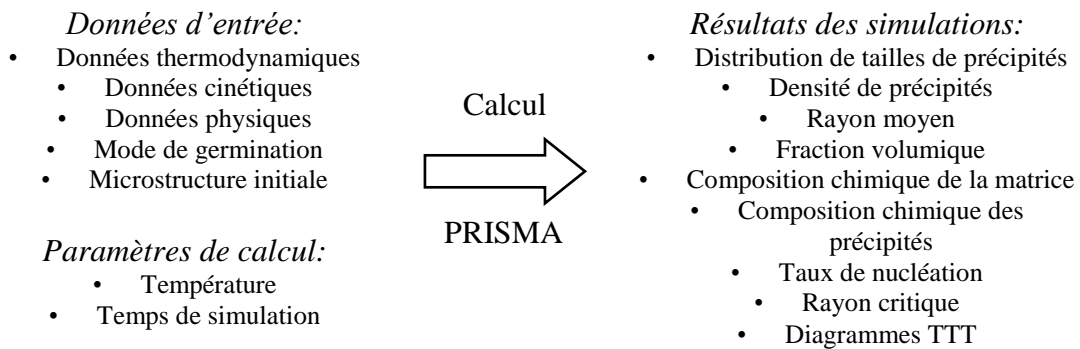


Fig. VI.1 Présentation schématique du logiciel PRISMA [Pri12].

## VI.1.2 Modèle thermodynamique de germination et de croissance utilisé dans le logiciel PRISMA

### VI.1.2.1 Germination

Considérons le cas de germination homogène d'un système thermodynamique, dans lequel la précipitation de la phase  $\beta$  se produira à partir de la phase matrice  $\alpha$ , en conditions isothermes à la température  $T$ . Le paramètre de maille de la phase  $\beta$  vaut  $a$ . La différence des enthalpies spécifiques molaires des phases  $\alpha$  et  $\beta$  vaut  $\Delta G_v$ , le volume molaire de la phase précipitée  $\beta$  étant  $V_m^\beta$ . L'énergie de l'interface  $\alpha/\beta$  est appelée  $\gamma$ . En accord avec la théorie classique de germination, par analogie à l'équation (1.9) et (1.10), le rayon du germe critique et l'enthalpie libre de sa formation, sans prise en compte de l'énergie élastique de distorsion des réseaux, s'écrivent :

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (7.1)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (7.2)$$

avec :

$\Delta G_v$  – différence des enthalpies libres spécifiques de  $\beta$  ( $G_v^\beta$ ) et de  $\alpha$  ( $G_v^\alpha$ ) par unité de volume.

Dans le cadre de la germination homogène, chaque atome de la matrice constitue un site potentiel de germination. Le taux de germination  $J(t)$  pour le temps de simulation  $t$  s'écrit :

$$J(t) = J_s \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (7.3)$$

La variable  $J_s$ , le taux de germination dans le régime stationnaire, correspond au nombre de germes critiques formés par unité de temps et par unité de volume et s'exprime :

$$J_s = Z\beta^* N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (7.4)$$

avec :

$N_0$  – nombre de sites de germination par unité de volume,

$k$  – constante de Boltzmann,

$T$  – température absolue.

Identifions les paramètres présents dans les équations (7.3) et (7.4) :

- Le facteur de Zeldovich  $Z$  donne la probabilité de dissolution d'un germe de taille légèrement plus élevée que la taille critique. Sa valeur découle de la statistique de Boltzmann:

$$Z = \frac{V_m^\beta}{2\pi N_A r^{*2}} \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} \quad (7.5)$$

avec :

$N_A$  – nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) étant le nombre d'entités élémentaires (atomes, molécules) dans une mole de matière,

$k$  – constante de Boltzmann.

La valeur du facteur de Zeldovich est comprise entre  $\frac{1}{40}$  et  $\frac{1}{20}$  [Wag05].

- Le facteur  $\beta^*$  correspond à la fréquence des sauts d'un atome qui se trouve à une distance  $a$  du précipité, il s'exprime par :

$$\beta^* = \frac{4\pi r^{*2}}{a^4} \left[ \sum_{i=1}^k \frac{(X_i^{\beta/\alpha} - X_i^{\alpha/\beta})^2}{X_i^{\alpha/\beta} D_i} \right] \quad (7.6)$$

avec :

$X_i^{\beta/\alpha}$  et  $X_i^{\alpha/\beta}$  - fractions molaires de l'élément  $i$  à l'interface de  $\beta$  et  $\alpha$ ,  
 $D_i$  - coefficient de diffusion de l'élément  $i$  dans la matrice.

Autrement dit, il s'agit de la vitesse de création des liaisons atomiques. Sa valeur dépend du coefficient de diffusion des atomes et de leur concentration.

- Le temps d'arrivée à un régime stationnaire s'exprime par :

$$\tau = \frac{1}{2\pi\beta^*Z^2} \quad (7.7)$$

Toutes ces équations restent valides dans le cas de la germination hétérogène. En revanche, dans ces dernières conditions, l'enthalpie de germination va changer en fonction des sites de germination et elle sera calculée en tenant compte de l'énergie d'interface de chaque site de germination. En accord avec l'équation (1.15), l'enthalpie libre de germination hétérogène sans prise en compte de l'énergie élastique de distorsion des réseaux, s'exprime :

$$\Delta G_{het} = -V\Delta G_v + A\gamma - N\Delta G_d \quad (7.8)$$

avec :

$\Delta G_d$  - énergie d'un site de la germination hétérogène,

$N$  - nombre de sites de la germination hétérogène.

Dans cette équation apparaît un nouveau facteur appelé  $\Delta G_d$ , correspondant à l'énergie d'un défaut cristallin qui tend à diminuer l'enthalpie libre de réaction et ainsi, à faciliter la transformation de phases. La cinétique de germination hétérogène sera plus rapide que celle de germination homogène. La même équation fait intervenir un autre paramètre dépendant du mode de germination, à savoir le nombre de sites de germination  $N_0$ . Afin de calculer le nombre de sites tels que les dislocations, il suffit d'intégrer la densité de dislocations  $\rho_d$  dans l'équation suivante:

$$N_d = \rho_d \left( \frac{N_A}{V_m^\alpha} \right)^{1/3} \quad (7.9)$$

### VI.1.2.2 Croissance

Le modèle de la croissance contrôlée par la diffusion d'un précipité dans un alliage constitué de  $n$  composants proposé par Chen et al. [Che08] a été intégré dans le logiciel PRISMA. Il traite la croissance d'un précipité de forme sphérique, dont la composition chimique correspond à l'équilibre. Le modèle est basé sur l'hypothèse de l'équilibre à l'interface entre le précipité et la matrice. Dans ce modèle, la vitesse d'interface et les

concentrations en élément  $i$  à l'interface entre la matrice et le précipité sont calculées simultanément à partir de  $(2n-1)$  équations comprenant les équations du flux de  $(n-1)$  composants indépendants et de l'état d'équilibre de  $n$  composants :

$$v(c_i^{\beta/\alpha} - c_i^{\alpha/\beta}) = c_i^{\alpha/\beta} M_i \frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^{\alpha/\beta}}{\xi_i r} \quad (7.10)$$

$$\mu_i^{\alpha/\beta} = \mu_i^{\beta/\alpha} + \frac{2\gamma\mathcal{N}_m^\beta}{r} \quad (7.11)$$

avec :

$c_i^{\beta/\alpha}$  et  $c_i^{\alpha/\beta}$  - concentration volumique de l'élément  $i$  à l'interface, dans le précipité et la matrice respectivement,

$M_i$  - mobilité de l'élément  $i$  dans la matrice,

$\mu_i^\alpha$ ,  $\mu_i^{\alpha/\beta}$ ,  $\mu_i^{\beta/\alpha}$  - potentiel chimique dans la matrice  $\alpha$ , à l'interface dans la matrice et à l'interface dans le précipité, respectivement.

L'équation (7.10) intègre le terme de distance effective de diffusion pour chaque composant indépendant, appelée  $\xi$ . Ce terme permet de distinguer la croissance de la coalescence des précipités en fonction de la sursaturation de la matrice en soluté. Deux cas extrêmes peuvent se présenter :

- la sursaturation est très élevée et la distance effective de diffusion devient très faible : le taux de croissance est très important, la coalescence devient alors négligeable,
- la sursaturation est très faible et la distance effective de diffusion augmente : l'équation (7.10) décrit alors le régime de la coalescence.

### VI.1.2.3 Coalescence

La coalescence, régie par la tendance du système à diminuer son énergie d'interface, mène à la dissolution de petits précipités au profit des grands. Le logiciel calcule la vitesse d'interface des précipités de toutes les tailles. Due à l'effet Gibbs Thomson, le potentiel chimique à proximité d'interface entre la matrice et le précipité de rayon faible est élevé par rapport au potentiel chimique correspondant à la composition chimique moyenne de la matrice et inversement dans le cas contraire. Considérons l'équation (7.10) :

- si  $r$  est petit,  $\mu_i^{\alpha/\beta} > \mu_i^\alpha$  : la vitesse d'interface (7.10) sera négative et les précipités vont rapetisser et finalement se dissoudre,
- si  $r$  est élevé,  $\mu_i^{\alpha/\beta} < \mu_i^\alpha$  : la vitesse d'interface (7.10) est positive et les précipités vont croître.

**VI.2 Mise en place des simulations de la cinétique de précipitation simultanée du  $M_{23}C_6$  et NbC : choix des données d'entrée**

Notre première difficulté consiste à déterminer une composition chimique de la matrice qui soit représentative de l'état du matériau pendant le processus de la précipitation secondaire. Cette composition dépendra surtout de l'état de précipitation primaire constituée des carbures de chrome et de niobium. Lors de la transformation  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ , le carbone est libéré dans la matrice. Par conséquent, sa concentration dans la matrice change au fur et à mesure que la transformation avance et elle est très hétérogène. Le choix de la composition chimique de l'austénite, étant le siège de la précipitation secondaire, devient donc compliqué. Même une analyse chimique locale de sa composition chimique, par exemple par l'EDX, ne donnerait pas de réponse satisfaisante car cette méthode ne permet pas de quantifier le carbone. En revanche, une bonne approximation vient du calcul Scheil-Gulliver : en effet, ce modèle nous a permis de calculer la composition chimique de l'austénite à la fin de la solidification. C'est cette composition qui sera utilisée pour la simulation du phénomène de précipitation secondaire (Tableau VI.1). Notons cependant que ce modèle donne certainement une teneur en carbone sous-estimée dans la matrice, celui-ci étant libéré des carbures primaires lors de la transformation.

Composition chimique de l'austénite à la fin de solidification (% atomiques)							
Fe	Ni	Cr	C	Mn	Si	Nb	Ti
41,36	26,6	28,4	0,73	1,9	0,92	0,07	0,02

**Tableau VI.1** Composition chimique de l'austénite à la fin de solidification calculée via TC (modèle de Scheil et Gulliver) pour la composition chimique de l'alliage « C ».

Dans ce qui suit, nous allons procéder à la simulation de la cinétique de précipitation simultanée du  $M_{23}C_6$  et du NbC à l'état solide à deux températures différentes. Afin de réaliser ces simulations, il nous est nécessaire de disposer des données d'entrée suivantes :

- la définition du mode de germination et ce qui en résulte, la densité de sites de germination,
- des énergies d'interface de deux précipités dans la matrice :  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}$ .

Ce choix devient problématique car une précipitation simultanée de deux carbures est considérée : la quantité de carbone dans le système définit leurs taux volumiques d'équilibre. Le choix de ces paramètres sera justifié par des données bibliographiques existantes. Cependant, la validation finale des paramètres d'entrée des simulations sera effectuée à l'aide des résultats expérimentaux. Notons que le logiciel PRISMA considère les précipités comme

sphériques tandis que, dans les microstructures étudiées, les précipités prennent généralement des formes carrés. Ces formes carrées sont certainement dues à une forte anisotropie d'énergie d'interface  $\gamma$ . Afin de comparer nos propres données avec les résultats de simulations, nous avons calculé les rayons des précipités sphériques équivalents aux observations expérimentales. Pour cela, l'hypothèse d'égalité de volume des précipités cubiques et sphériques a été utilisée. Le Tableau VI.2 présente des valeurs corrigées de nos mesures expérimentales.

	Température (°C)	Temps (h)	a (nm)	r (nm)
NbC	750	100	14	17
	980	100	14	17
		1000	18	22
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	750	100	120	149
	980	100	175	217
		200	185	230
		1000	215	267

**Tableau VI.2** Conversion du demi-côté d'un précipité cubique ( $a$ ) observé en rayon ( $r$ ) d'un précipité sphérique calculé par PRISMA.

De ce fait, deux types de données sont à choisir. D'une part, il s'agit d'établir le mode de germination d'une phase secondaire, c'est-à-dire de déterminer si la précipitation se fait de manière homogène (dans la matrice) ou bien hétérogène (sur les joints de grains ou sur des défauts linéaires). Dans le cas d'une précipitation hétérogène sur des lignes de dislocations, il nous sera nécessaire d'introduire dans le modèle une densité de dislocations. D'autre part, il s'agit de caractériser correctement l'énergie d'interface entre le précipité et la matrice. Ces deux groupes de données ne sont évidemment pas indépendants. La procédure de définition de ces paramètres que nous nous proposons de suivre, comporte deux étapes. Dans un premier temps, nous allons discuter du choix du mode de germination. Ce n'est qu'après avoir établi celui-ci que nous allons procéder à un ajustement préliminaire des valeurs d'énergie d'interface de deux précipités. Ensuite, l'influence du nombre de sites de germination sur la cinétique de la précipitation sera présentée.

### VI.2.1 Mode de germination : précipitation homogène ou hétérogène

La germination peut s'opérer de manière homogène ou hétérogène sur les défauts cristallins. Dans le premier cas, chaque atome représente un site potentiel de germination. Dans le second, différents défauts cristallins peuvent servir de sites de germination. Dans la

microstructure de l'alliage étudié, les joints de grains sont peu nombreux étant donné que les grains sont de taille millimétrique. Les interfaces interdendritiques sont occupées par des carbures primaires de chrome et de niobium. Dans la microstructure de l'alliage « C », des sites de ce type, libres de précipités, sont très rares. Par conséquent, en ce qui concerne la germination hétérogène, seulement les lignes de dislocations seront considérées.

Calculons le nombre de sites de germination pour chaque cas considéré. Tout d'abord, estimons le nombre d'atomes par unité de volume dans l'austénite, siège de la précipitation dans le cas présent. L'austénite possède une structure cfc avec 4 atomes par maille cubique. Le volume de cette dernière s'exprime :

$$V_{el} = a^3 = (0.36nm)^3 = (0.36 \times 10^{-9} m)^3 = 4.67 \times 10^{-29} m^3$$

Donc le nombre d'atomes par  $m^3$  vaudra :

$$N_{hom} = \frac{4}{4.67 \times 10^{-29}} = 8.6 \times 10^{28} m^{-3}$$

Le volume d'une mole d'austénite est égal au volume d'une maille élémentaire ( $V_{el}$ ) multiplié par le nombre de mailles dans une mole ( $n$ ) tel que :

$$V_m^\alpha = V_{el} \cdot n = (4.67 \times 10^{-29} m^3) \times \frac{6.023 \times 10^{23}}{4} = 7.02 \times 10^{-6} m^3$$

Afin de calculer le nombre de dislocations par unité de volume, nous allons intégrer leur densité  $\rho_D$  dans l'équation (7.9). Nous ne connaissons pas la densité de dislocations dans notre matériau lequel est caractérisé par une forte hétérogénéité de la microstructure. Cependant, comme les observations au MET montrent une densité de dislocations relativement faible (Fig. IV.36), nous prendrons la valeur de  $\rho_D = 6.5 \times 10^{10} m^{-2}$  qui correspond à un matériau recuit :

$$N_{het} = \rho_d \left( \frac{N_A}{V_m^\alpha} \right)^{1/3} = 6.5 \times 10^{10} m^{-2} \left( \frac{6.022 \times 10^{23}}{7.02 \times 10^{-6} m^3} \right)^{1/3} = 2.9 \times 10^{20} m^{-3}$$

Dans les états vieillis étudiés, nous avons observé que le carbure de type NbC précipite le plus souvent sur des lignes de dislocations, comme le montre par exemple la Fig. IV.35. Ces observations restent en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs [Iba93], [Shi10], [Rai02], [Wan02]. Effectivement, vu que la teneur en niobium dans la matrice est très faible et que cet élément peut ségréger sur des défauts cristallins, ce mode de germination est plus probable qu'une germination homogène.

Quant au carbure  $M_{23}C_6$ , sa germination a été parfois observée sur des lignes de dislocations [Bec67]. Cependant, nous pouvons raisonnablement considérer que, contrairement au cas du NbC, la forte teneur en chrome dans la matrice rendant cet élément disponible pour la précipitation, facilite son éventuelle germination homogène. Dans les microstructures vieilles de l'alliage « C », le  $M_{23}C_6$  précipite souvent de cette manière, comme l'illustre par exemple la Fig. IV.26.

Dans la suite de ce travail, nous allons considérer une germination homogène du  $M_{23}C_6$  et une germination hétérogène du NbC sur des lignes de dislocations. Pour la germination de ce dernier, nous allons considérer une densité de dislocations de  $6.5 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ .

### VI.2.2 Energie d'interface : première approche

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre I, deux phases ne peuvent être cohérentes que si elles possèdent la même structure cristallographique. La différence de leurs paramètres de maille définit le désaccord paramétrique : si celui-ci est très faible, l'interface entre deux phases sera cohérente. En revanche, un désaccord paramétrique plus élevé induira une distorsion élastique qui peut être accommodée par des dislocations, créant ainsi une interface semi-cohérente. La valeur d'énergie d'interface varie généralement de 0.1 à  $1 \text{ J/m}^2$  : de faibles valeurs caractérisent les interfaces cohérentes avec la matrice tandis que des valeurs élevées caractérisent des précipités incohérents ([Gus01], [Pra10]).

Afin d'estimer les valeurs de l'énergie d'interface  $\gamma/M_{23}C_6$  et  $\gamma/\text{NbC}$  de manière la plus juste possible, nous procéderons par la suite à une analyse des données bibliographiques existantes.

#### VI.2.2.1 Interface $M_{23}C_6/\gamma$

Les données bibliographiques donnent une énergie d'interface calculée du  $M_{23}C_6$  dans l'austénite d'environ  $0.3 \text{ J/m}^2$  pour une précipitation cohérente et d'environ  $0.7 \text{ J/m}^2$  pour une précipitation incohérente [Inm63], [Tod09]. Cependant, dans la littérature, nous trouvons également des valeurs plus basses comme dans l'étude de Peng et al. [Pen11] dans laquelle les auteurs calculent des valeurs de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  en fonction de la température :  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma} = 0.18 \text{ J/m}^2$  à  $700^\circ\text{C}$ . Les mêmes auteurs montrent que le paramètre de maille du  $M_{23}C_6$  diminue avec la température.

Selon nos observations microscopiques de différents états microstructuraux, le carbure  $M_{23}C_6$  garde non seulement un rapport d'orientation avec la matrice austénitique, à savoir :

$$\{100\} M_{23}C_6 \parallel \{100\} \gamma$$



mais également une semi-cohérence. En effet, nos observations au MET montrent souvent la présence de dislocations d'interface, accommodant le désaccord paramétrique entre les deux phases. Notons enfin que la forme cubique du  $M_{23}C_6$  reflète clairement une forte anisotropie de l'énergie  $\gamma$ , la valeur d'énergie  $\gamma_{100}$  correspondant à sa valeur minimale.

Dans cette étude, nous avons montré que dans l'acier austénitique « C » analysé, le carbure  $M_{23}C_6$  peut s'enrichir en fer. Cette observation est en accord avec d'autres études ([Alm03], [Che04], [Shi08], [Lai08], [Voi09]). Un calcul thermodynamique via Thermo-Calc confirme cette relation entre la température et la teneur en fer dans le  $M_{23}C_6$  (Tableau VI.3) : cette dernière devient plus significative avec la température croissante. Une modification de la composition chimique du carbure peut conduire à une modification de son paramètre de maille. En effet, le désaccord paramétrique entre les deux phases s'en trouvera modifié.

Enrichissement en fer du $M_{23}C_6$	
Température (°C)	Quantité de fer (% at.)
750°C	5.9
980°C	9.8

**Tableau VI.3** Enrichissement en fer du carbure  $M_{23}C_6$  entre 750 et 980°C. Composition chimique de l'alliage « C ». Calcul via le logiciel Thermo-Calc.

Le Tableau VI.4 cite, d'après la base de données cristallographiques [Icd12], les valeurs du paramètre de maille  $a$  pour le  $M_{23}C_6$  en fonction de sa composition chimique. Une comparaison avec nos valeurs du paramètre de maille mesuré par la diffraction des rayons X pour deux microstructures ayant subi des vieillissements de 100 h à 750 et 980°C a été effectuée. Le désaccord paramétrique du carbure avec l'austénite a été calculé selon l'équation (I.16) pour tous les cas en considérant le paramètre de maille  $a_\gamma=0.359$  nm, celui-ci étant le paramètre de maille de l'austénite dans l'alliage « C » à l'état coulé, mesuré par la diffraction des rayons X.

	$M_{23}C_6$	$a$ [Å]	$\delta$ (%)
[Icd12]	$Cr_{23}C_6$	10,63	1,57
	$Cr_{18,93}Fe_{4,07}C_6$	10,62	1,67
Cette étude	$(Cr,Fe)_{23}C_6$ (750°C)	10.643	1.29
	$(Cr,Fe)_{23}C_6$ (980°C)	10.638	1.34

**Tableau VI.4** Paramètre de maille du  $M_{23}C_6$  : données cristallographiques [Icd12] et nos mesures effectuées par la diffraction des rayons X.

En comparant les données cristallographiques, nous notons que le paramètre de maille baisse avec l'augmentation de la quantité de fer dans le carbure, ce qui correspond à une augmentation du désaccord paramétrique entre le carbure et la matrice de 1.57 à 1.67 %, soit de 6.4% relatifs. En ce qui concerne nos propres résultats, à 980°C, nous observons une diminution du paramètre de maille du  $M_{23}C_6$  par rapport à la microstructure vieillie à 750°C. Ceci peut correspondre à un enrichissement du carbure en fer qui en toute logique devrait être plus important à 980°C. Cette modification engendre une faible augmentation du désaccord paramétrique entre le carbure et l'austénite entre 750 et 980°C, de 1.29 à 1.34%, soit de 4% relatifs. Notons cependant que ces valeurs ont été obtenues en considérant un paramètre de maille de l'austénite constant, correspondant à l'état coulé.

#### VI.2.2.2 Interface NbC/ $\gamma$

Comme le  $M_{23}C_6$ , le carbure NbC prend une forme cubique (Fig. IV.35). De plus, il garde une relation d'orientation avec la matrice austénitique:

$$\{100\} \text{ NbC} \parallel \{100\} \gamma$$

Cependant, il est difficile de le considérer comme une phase potentiellement cohérente puisque le désaccord paramétrique entre le NbC et l'austénite est de l'ordre de 21%, les paramètres de maille du NbC et de l'austénite valant respectivement 0.447 et 0.359 nm. Il semble donc probable que les précipités du NbC gardent leur cohérence avec la matrice à l'étape de germination mais qu'ils la perdent en croissant. Néanmoins, notons que Qilong et al. [Qil89], dans un travail théorique basé sur la théorie des dislocations, estiment que le carbure NbC est semi-cohérent dans l'austénite. Les auteurs proposent aussi une formule permettant de calculer l'énergie d'interface en fonction de la température absolue :

$$\gamma_{\text{NbC}/\gamma} (\text{J}/\text{m}^2) = 1.0058 - 0.4493 \times 10^{-3} T \quad (7.12)$$

Remarquons que selon cette formule, l'énergie d'interface dépend fortement de la température. A titre d'exemple, le Tableau VI.5 présente des valeurs de l'énergie d'interface calculées pour deux températures (750 et 980°C) selon la formule (7.12). Une baisse en fonction de la température est notée, ainsi que les valeurs relativement élevées, ce qui reflète un désaccord paramétrique significatif. D'autre part, Fujita et al. [Fuj01] utilisent une valeur de l'ordre de  $0.26 \text{ Jm}^{-2}$  pour la modélisation de la précipitation du NbC à 900°C dans un acier austénitique.

Température (°C)	Énergie d'interface (J/m <sup>2</sup> )
750	0,55
980	0,44

**Tableau VI.5** Energie d'interface NbC/ $\gamma$  en fonction de la température calculée à partir de la formule (7.12).

Lors de cette étude, nous avons observé qu'au cours du vieillissement, le carbure NbC s'enrichit en titane ce qui est en accord avec le calcul thermodynamique présenté dans le Tableau VI.5. Le NbC à l'état d'équilibre contient environ 5% atomiques de titane et cette valeur change très peu en fonction de la température : entre 750 et 980°C, la différence ne vaut que 0.3%.

Enrichissement des carbures NbC en titane (% atomiques)	
Température (°C)	Ti(NbC)
750°C	5.1
980°C	5.4

Tableau VI.5 Teneur en titane dans le NbC calculée via Thermo-Calc.

Le Tableau VI.6 présente les valeurs du paramètre de maille du NbC provenant des bases de données cristallographiques ainsi que les résultats de nos mesures par la diffraction des rayons X. Une baisse notable du paramètre de maille du carbure entre 750 et 980°C a été constatée. Ce phénomène affaiblit la valeur du désaccord paramétrique et par conséquent, peut jouer sur la valeur d'énergie d'interface. Une baisse de celui-ci à 980°C suggère donc une énergie d'interface plus faible à cette température. Ce résultat est en accord avec le travail théorique de Qilong et al. présenté ci-dessus, montrant une baisse de l'énergie d'interface entre le carbure NbC et la matrice austénitique avec la température.

	NbC	a [Å]	δ (%)
[Icd12]	NbC	4.43	20.84
	(Nb <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )C	4.427	20.77
Cette étude	(Nb,Ti)C (750°C)	4.334	20.91
	(Nb,Ti)C (980°C)	4.237	16.42

Tableau VI.6 Paramètre de maille du NbC : données cristallographiques [Icd12] et nos mesures effectuées par la diffraction des rayons X.

### VI.2.3 Ajustement des valeurs de l'énergie d'interface $\gamma_{\text{NbC}/\gamma}$ et $\gamma_{\text{M}_{23}\text{C}_6/\gamma}$

Sur la base de notre recherche bibliographique, nous pouvons constater que les énergies d'interface  $\gamma_{\text{M}_{23}\text{C}_6/\gamma}$  et  $\gamma_{\text{NbC}/\gamma}$ , données par différents auteurs, prennent les valeurs suivantes :

- $\gamma_{\text{M}_{23}\text{C}_6/\gamma}$  vaut typiquement 0.3 J/m<sup>2</sup> pour une précipitation cohérente. Cependant, des valeurs plus basses ont été également proposées : 0.18 J/m<sup>2</sup> (à 700°C) [Pen11]. Notons

que ce carbure garde une semi-cohérence avec la matrice dans les microstructures étudiées,

- $\gamma_{\text{NbC}/\gamma}$  vaut entre 0.55 (à 750°C) et 0.44 J/m<sup>2</sup> (à 980°C) selon [Qil89]. Cependant, Fujita et al. [Fuj01] utilisent une valeur plus basse de l'ordre de 0.26 J/m<sup>2</sup> (à 900°C) ; cette valeur leur a permis d'obtenir un bon accord entre les résultats expérimentaux et les simulations.

Compte tenu de ces données, nous avons réalisé les premiers essais de simulation de la cinétique de précipitation simultanée du M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et du NbC dans l'austénite avec les valeurs :  $\gamma_{\text{M}_{23}\text{C}_6/\gamma}=0.2, 0.3$  et  $0.4$  J/m<sup>2</sup> et  $\gamma_{\text{NbC}/\gamma}=0.2, 0.3$  et  $0.4$  J/m<sup>2</sup>. Puisqu'il s'agit d'une précipitation simultanée, neuf combinaisons différentes ont été considérées, comme le montre le Tableau VI.7.

		$\gamma_{\text{M}_{23}\text{C}_6/\gamma}$ (J/m <sup>2</sup> )		
		0.2	0.3	0.4
$\gamma_{\text{NbC}/\gamma}$ (J/m <sup>2</sup> )	0.2	(1)	(2)	(3)
	0.3	(4)	(5)	(6)
	0.4	(7)	(8)	(9)

**Tableau VI.7** Valeurs des énergies d'interface du M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et du NbC dans l'austénite pour une précipitation simultanée de deux carbures.

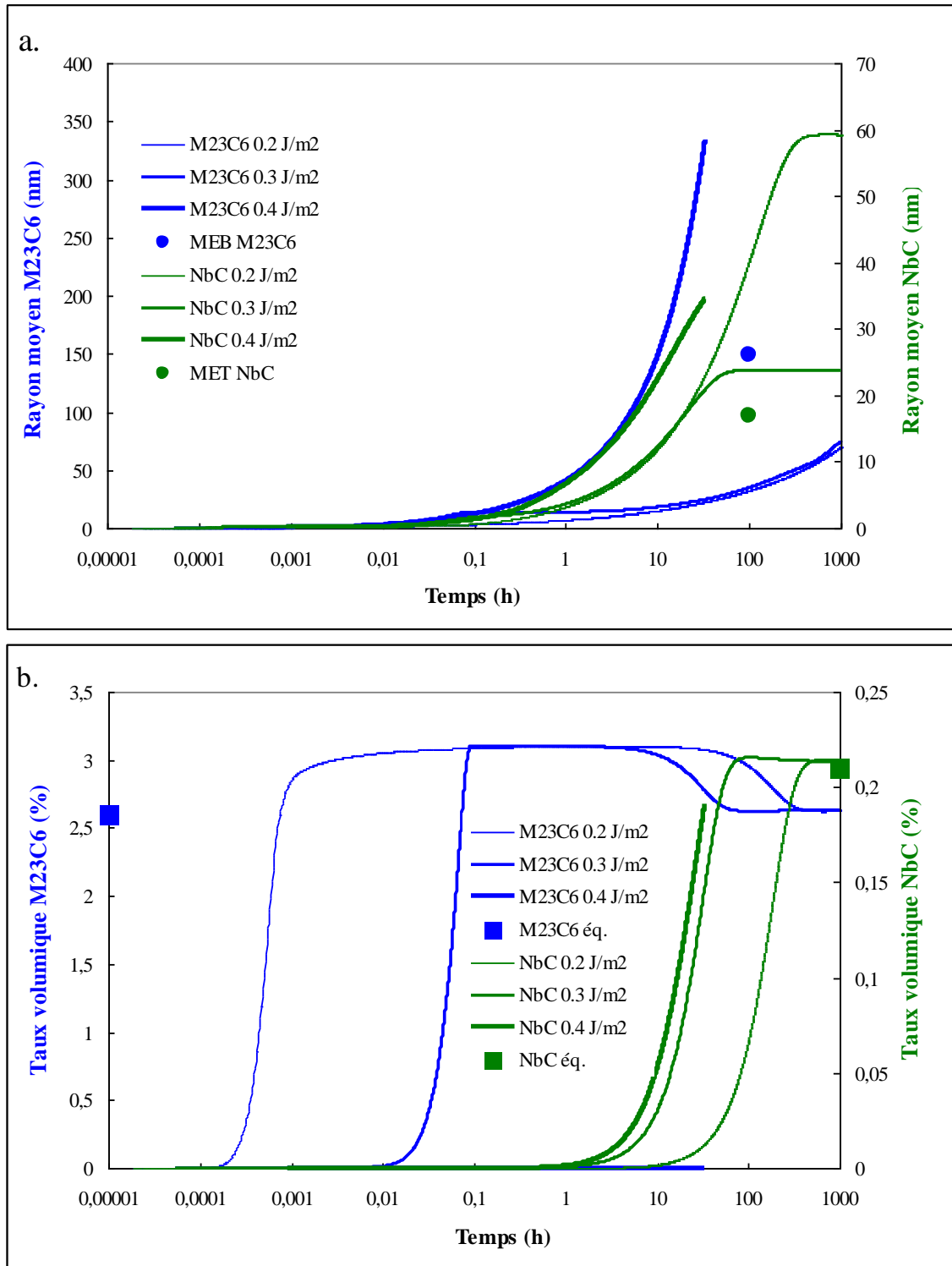
Cette première série de simulations modélisera la cinétique de précipitation simultanée de deux carbures à 750°C. Rappelons que la germination du M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> va s'effectuer de manière homogène et celle du NbC de manière hétérogène sur des lignes de dislocations avec une densité de  $6.5 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ .

#### VI.2.3.1 Hypothèse : égalité des énergies des interfaces : $\gamma_{\text{M}_{23}\text{C}_6/\gamma} = \gamma_{\text{NbC}/\gamma}$

La Fig. VI.2 présente l'évolution des rayons moyens et des taux volumiques des précipités au cours de vieillissement à 750°C. Sur ces figures, les valeurs calculées sont confrontées aux résultats des mesures expérimentales du rayon moyen des précipités.

Tout d'abord, il apparaît qu'une valeur de  $\gamma_{\text{M}_{23}\text{C}_6/\gamma}=0.4$  J/m<sup>2</sup> représente une barrière trop élevée pour que sa germination puisse démarrer : son taux volumique est presque nul et la croissance de rares germes très intense. Dans ce cas, le carbure M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> n'atteint pas son état d'équilibre. Notons cependant, que la même valeur pour le NbC,  $\gamma_{\text{NbC}/\gamma}=0.4$  J/m<sup>2</sup>, n'empêche pas celui-ci de précipiter.

Lorsque la germination du  $M_{23}C_6$  est possible ( $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.2$  et  $0.3 \text{ J/m}^2$ ), elle précède la germination du NbC. La valeur d'énergie d'interface  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  influence la cinétique de précipitation du NbC : plus elle est élevée, plus le temps d'incubation pour la précipitation du NbC est court (même si  $\gamma_{NbC/\gamma}$  augmente également). De plus, avec une augmentation de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ , le NbC atteint à l'état d'équilibre un rayon moyen plus faible, ce qui résulte d'un nombre de germes plus élevé, le taux volumique des précipités restant constant. Grâce aux valeurs de l'énergie d'interface  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  faibles, la germination et la croissance du  $M_{23}C_6$  sont très rapides. De plus, le taux volumique de celui-ci dépasse sa valeur d'équilibre tant que la germination du NbC ne s'effectue pas. Il en résulte, pour des temps plus longs, une baisse de taux du  $M_{23}C_6$ , accompagnée de la croissance du NbC : ce n'est dès lors que le  $M_{23}C_6$  arrive à son état d'équilibre en subissant une dissolution partielle.



**Fig. VI.2** Effet de l'énergie d'interface  $\gamma_{M23C6/\gamma}$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}$  sur la cinétique de précipitation simultanée des phases  $M_{23}C_6$  et NbC : **a.** évolution des rayons moyens, **b.** évolution des taux volumiques des précipités.

$\gamma_{M23C6/\gamma} = \gamma_{NbC/\gamma} = 0.2, 0.3$  ou  $0.4$  J/m<sup>2</sup> à 750°C. Calcul via PRISMA.

Aucune de ces simulations n'a permis de reproduire nos résultats expérimentaux. Les valeurs intermédiaires de l'énergie d'interface  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=\gamma_{NbC/\gamma}=0.3 \text{ J/m}^2$  permettent la germination de deux carbures et donnent des valeurs de rayons moyens les moins éloignées de nos observations.

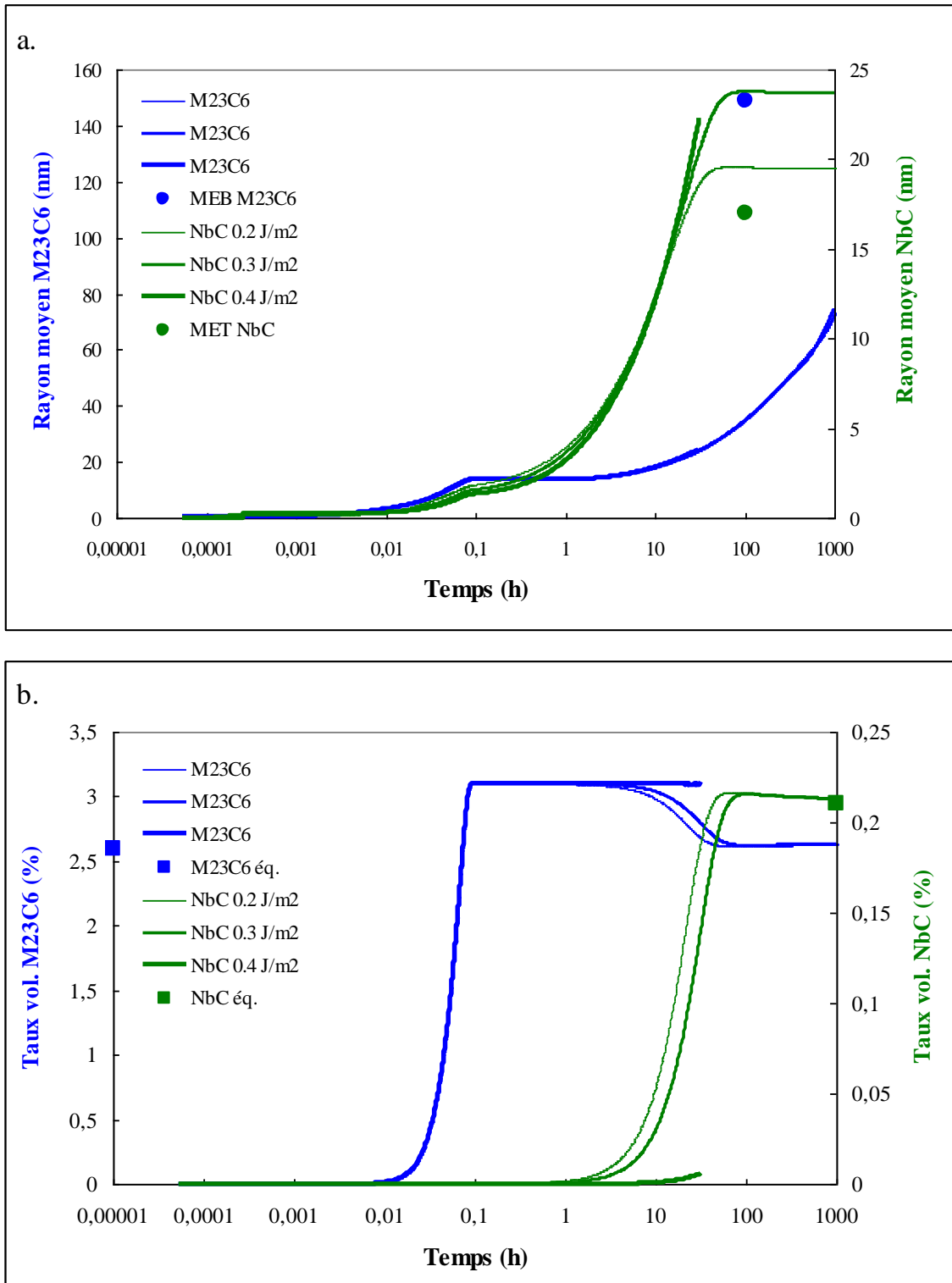
Compte tenu de ces résultats, par la suite, nous allons étudier :

- l'influence de la valeur d'énergie d'interface  $\gamma_{NbC/\gamma}$  sur la cinétique de précipitation de deux phases pour une valeur de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  constante est égale à  $0.3 \text{ J/m}^2$
- l'influence de la valeur d'énergie d'interface  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  sur la cinétique de précipitation de deux phases pour une valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}$  constante est égale à  $0.3 \text{ J/m}^2$ .

#### VI.2.3.2 Effet de $\gamma_{NbC/\gamma}$ sur la cinétique de précipitation pour $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ constante

La Fig. VI.3 présente l'effet de la valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}$  sur l'évolution des rayons moyens et de taux volumiques de deux carbures au cours du vieillissement à  $750^\circ\text{C}$ . Les simulations ont été effectuées avec la valeur de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.3 \text{ J/m}^2$ .

La valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}$  n'influence pas l'évolution du rayon moyen du  $M_{23}C_6$  : l'évolution de celui-ci est identique dans les trois cas considérés. Si la germination du NbC est possible ( $\gamma_{NbC/\gamma}=0.2, 0.3 \text{ J/m}^2$ ), sa croissance s'accompagne d'une dissolution partielle du  $M_{23}C_6$ , ayant précipité en abondance, en dépassant la valeur de son taux d'équilibre. La valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}$  joue sur le temps d'incubation et le rayon moyen d'équilibre du NbC : une valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}$  plus faible, accélère bien évidemment sa germination et sa croissance et affine, grâce à un nombre de germes plus élevé, son rayon moyen d'équilibre. Dans le cas présent, la valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}=0.4 \text{ J/m}^2$  rend la germination du NbC très difficile : en effet, la croissance des germes rares est très intense, le taux volumique de la phase étant proche de zéro.



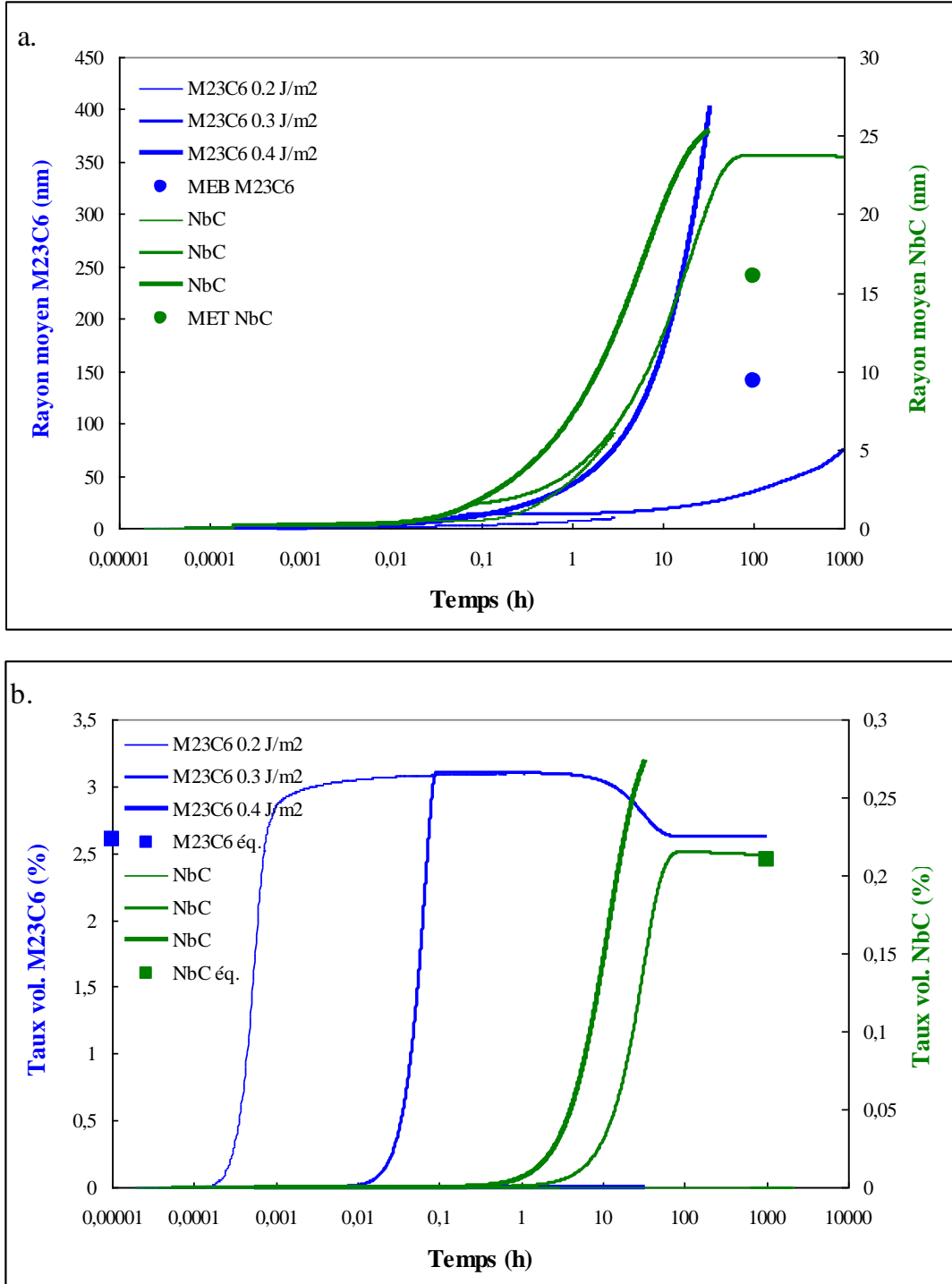
**Fig. VI.3** Effet de la valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}=0.2, 0.3$  et  $0.4 \text{ J/m}^2$  sur la cinétique de précipitation des phases  $M_{23}C_6$  et  $NbC$  à  $750^\circ\text{C}$  : **a.** évolution des rayons moyens, **b.** évolution des taux volumiques des précipités.

$\gamma_{M_{23}C_6/\gamma} = 0.3 \text{ J/m}^2$ . Calcul via PRISMA.



VI.2.3.3 Effet de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  sur la cinétique de précipitation pour  $\gamma_{NbC/\gamma}$  constante

La Fig. VI.4 présente l'effet de la valeur de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  sur l'évolution des rayons moyens et des taux volumiques de deux carbures au cours de vieillissement à 750°C. Les simulations ont été effectuées avec la valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}=0.3 \text{ J/m}^2$ .



**Fig. VI.4** Effet de la valeur de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.2, 0.3$  et  $0.4 \text{ J/m}^2$  sur la cinétique de précipitation des phases  $M_{23}C_6$  et NbC à 750°C : **a.** évolution des rayons moyens, **b.** évolution des taux volumiques des précipités.  $\gamma_{NbC/\gamma}=0.3 \text{ J/m}^2$ .

Calcul via PRISMA.

Comme nous l'avons déjà observé précédemment, la valeur de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  influence la cinétique de précipitation du NbC : dans le cas présent, une valeur de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.2 \text{ J/m}^2$ , favorisant la germination du  $M_{23}C_6$ , rend impossible la germination du NbC, son taux volumique étant pratiquement nul (de l'ordre de  $10^{-9}\%$ ). En effet la courbe représentant le taux volumique du NbC sur la Fig. VI.4 b. n'est pas visible. En revanche, pour les valeurs de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}>0.2 \text{ J/m}^2$ , la germination du NbC peut s'effectuer.

Sur la base de ces simulations, nous observons une cinétique de germination et croissance du  $M_{23}C_6$  extrêmement rapide lorsque  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.2 \text{ J/m}^2$  : le carbure atteint un taux volumique de 3.1% instantanément (au bout de 36 s). Sa densité de germes, de l'ordre de  $10^{25} \text{ m}^{-3}$ , représente une valeur irréaliste, trop proche du nombre d'atomes dans la matrice, de l'ordre de  $10^{28} \text{ m}^{-3}$ . De plus, cette valeur d'énergie empêche la germination du NbC. En revanche, une valeur de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.4 \text{ J/m}^2$  rend la germination du  $M_{23}C_6$  impossible. En effet, seules les valeurs intermédiaires  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.3 \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}=0.2$  ou  $0.3 \text{ J/m}^2$  permettent une précipitation simultanée de deux carbures. Cependant, pour ces valeurs, le rayon moyen du  $M_{23}C_6$  paraît trop faible et celle du NbC trop élevé. La Fig. VI.3 montre qu'avec une valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}$  plus basse, facilitant sa germination, le rayon moyen d'équilibre du NbC diminue. En ce qui concerne l'ajustement de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ , son augmentation rendrait le rayon moyen à l'état d'équilibre du  $M_{23}C_6$  plus élevé, en freinant sa germination et en limitant le nombre de germes sachant que le taux volumique d'équilibre reste stable.

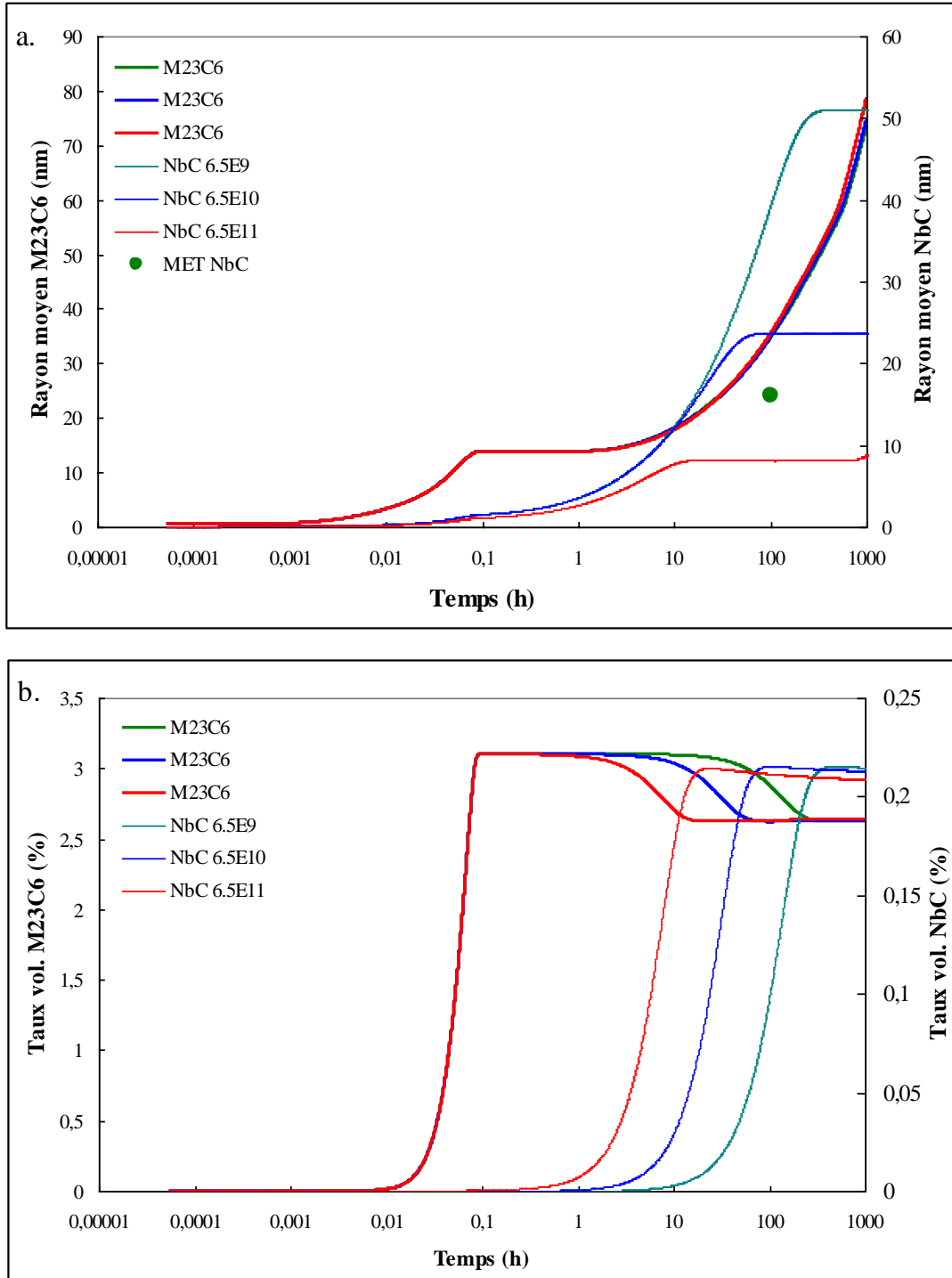
Un affinement plus précis des valeurs de l'énergie d'interface entre les deux carbures et la matrice pour nos simulations sera présenté plus loin, après avoir analysé l'influence de la densité de dislocations  $\rho_D$  sur la cinétique de précipitation de deux carbures.

#### VI.2.4 Densité de dislocations

Une précipitation simultanée du  $M_{23}C_6$  dans la matrice et du NbC sur des lignes de dislocations, a été considérée en utilisant les valeurs d'énergies d'interface :  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=\gamma_{NbC/\gamma}=0.3 \text{ J/m}^2$ . Les calculs ont été réalisés pour trois densités de dislocations :  $6.5 \times 10^9$ ,  $6.5 \times 10^{10}$  et  $6.5 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ . Ces trois valeurs restent dans le domaine des densités faibles. La Fig. VI.5 présente l'influence de la densité de dislocations sur la cinétique de précipitation de deux carbures à  $750^\circ\text{C}$  par l'évolution des rayons moyens et des taux volumiques. Notons que les trois courbes de l'évolution du rayon moyen du  $M_{23}C_6$  sont superposées (Fig. VI.5 b.).

En accord avec la théorie de précipitation, une augmentation de la densité de dislocations conduit à une baisse de rayon moyen du NbC à l'état d'équilibre puisque les sites

de germination sont plus nombreux. Le rayon moyen du  $M_{23}C_6$  n'est pas influencé par ce paramètre puisque ce carbure précipite de manière homogène. D'autre part, plus la densité de dislocations est élevée, plus l'arrivée à l'état d'équilibre du NbC est rapide, les distances de diffusion étant plus courtes.



**Fig. VI.5** Effet de la densité de dislocations sur la cinétique de précipitation du  $M_{23}C_6$  dans la matrice et du NbC sur des lignes de dislocations à 750°C: **a.** évolution des rayons moyens, **b.** évolution des taux volumiques des précipités.  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma} = \gamma_{NbC/\gamma} = 0.3 \text{ J/m}^2$ ,  $\rho_D = 6.5 \times 10^9$ ,  $6.5 \times 10^{10}$  ou  $6.5 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ . Calcul via PRISMA.

Dans la suite, nous utiliserons la valeur intermédiaire de la densité de dislocations,  $\rho_D=6.5 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$ , le rayon moyen à l'équilibre lui correspondant étant le plus proche de nos observations expérimentales.

### VI.3 Simulation de la cinétique de précipitation du $M_{23}C_6$ et du NbC

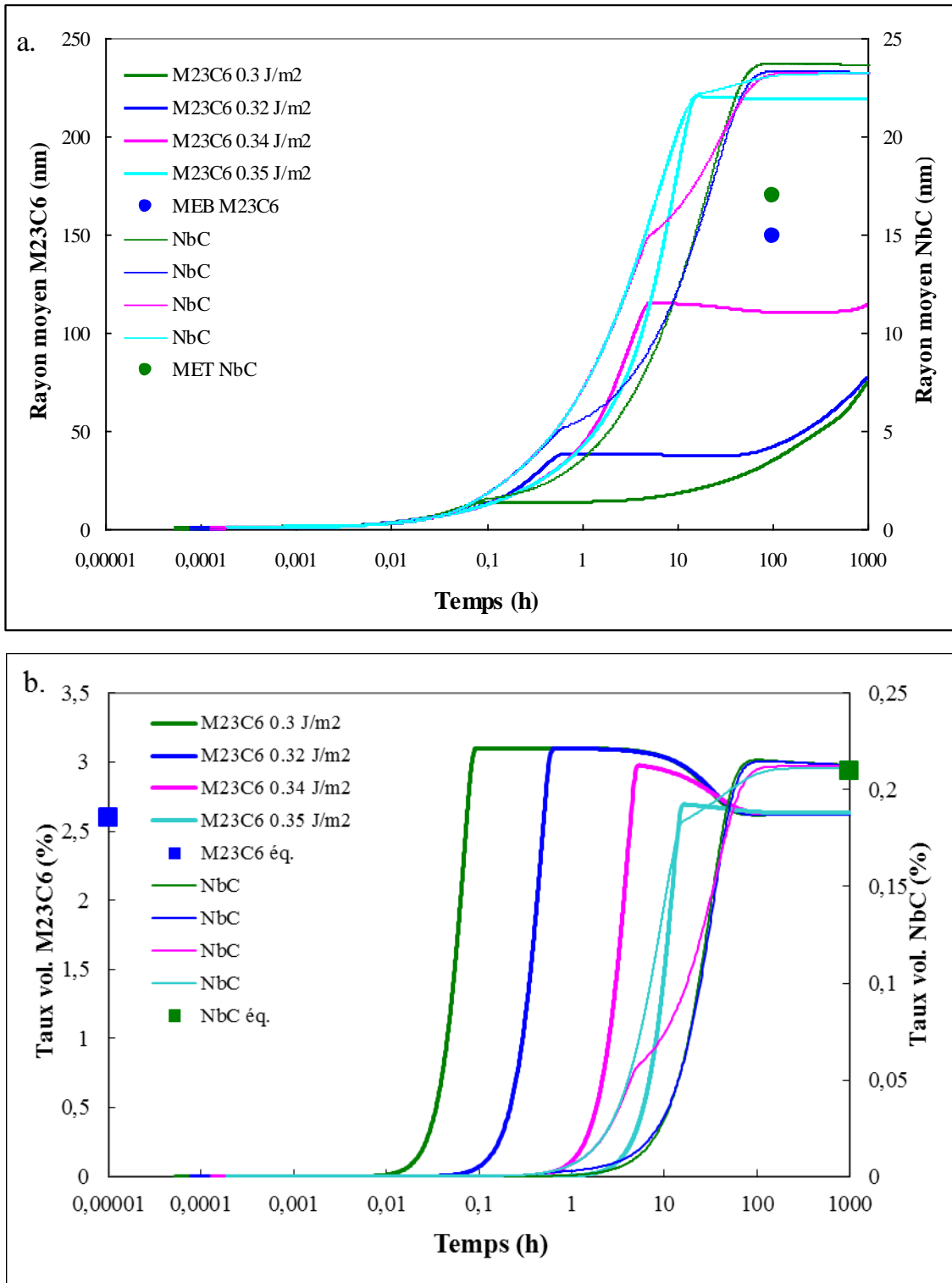
#### VI.3.1 Analyse des valeurs des énergies d'interface $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ et $\gamma_{NbC/\gamma}$ à 750°C

La Fig. VI.6 présente l'évolution des rayons moyens et des taux volumiques de deux carbures simulée pour la valeur  $\gamma_{NbC/\gamma}=0.3 \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.3, 0.32, 0.34$  et  $0.35 \text{ J/m}^2$ .

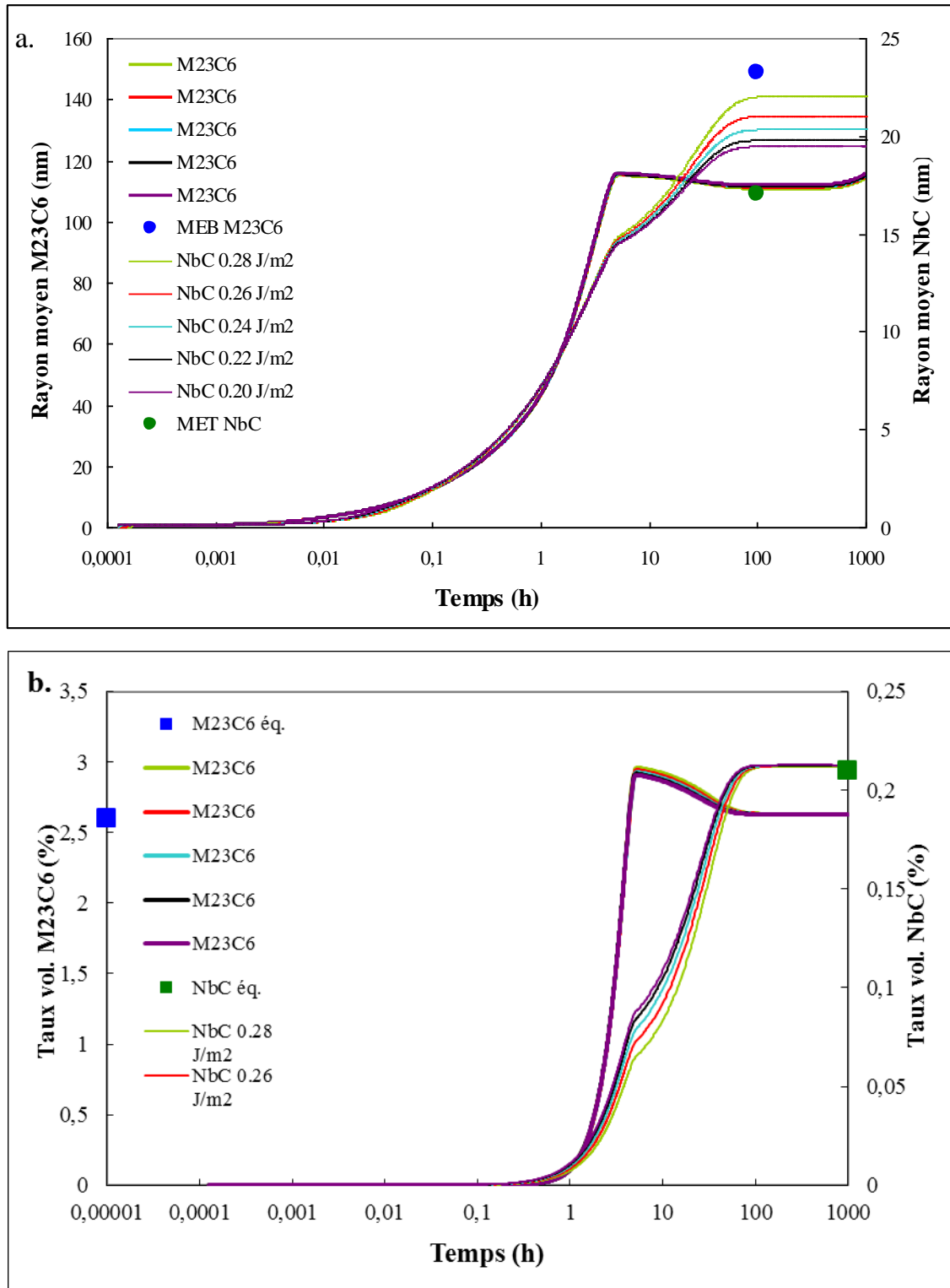
Conformément à nous attente, due à une germination plus difficile, le rayon moyen d'équilibre du  $M_{23}C_6$  prend des valeurs plus élevées pour des valeurs d'énergie d'interface  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  croissantes. De même, le temps d'incubation devient plus important. Une première stabilisation du taux volumique du  $M_{23}C_6$  est atteinte en moins de 10 h de vieillissement pour les valeurs  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma} < 0.35 \text{ J/m}^2$  et d'autant plus rapidement que  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  est faible. La précipitation du NbC démarre avec une période d'incubation plus importante, de l'ordre de quelques heures. Généralement, la croissance du  $M_{23}C_6$  précède celle du NbC sauf dans un cas : lorsque  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.35 \text{ J/m}^2$ , la croissance du NbC démarre plus tôt que celle du  $M_{23}C_6$ . La valeur  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.34 \text{ J/m}^2$  permet de reproduire au mieux nos mesures expérimentales de la taille des précipités après un vieillissement de 100 h à 750°C.

Afin d'ajuster la valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}$ , une nouvelle série de simulations a été réalisée avec les valeurs suivantes :  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.34 \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}= 0.28, 0.26$  et  $0.24, 0.22$  et  $0.2 \text{ J/m}^2$ . Les résultats de ces simulations sont présentés sur la Fig. VI.7.

La valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}$  n'influence pas la cinétique de croissance du  $M_{23}C_6$ , ce qui se reflète dans le fait que les courbes de rayon moyen du  $M_{23}C_6$  sont confondues pour  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.34 \text{ J/m}^2$  et de différentes valeurs de  $\gamma_{NbC/\gamma}$  (0.28, 0.26, 0.24, 0.22 et  $0.2 \text{ J/m}^2$ ). Une baisse de l'énergie d'interface  $\gamma_{NbC/\gamma}$  mène à un affinement du rayon moyen d'équilibre du carbure. Cependant, plus l'énergie  $\gamma_{NbC/\gamma}$  est faible, moins la diminution du rayon du NbC est significative. Par exemple, une baisse de  $\gamma_{NbC/\gamma}$  de 0.26 à  $0.24 \text{ J/m}^2$  permet de réduire le rayon moyen d'équilibre du NbC (correspondant à 100 h de vieillissement) de 21 à 20.5 nm, la différence est donc négligeable.



**Fig. VI.6** Effet de la valeur de  $\gamma_{M_{23}C_6}$  sur la cinétique de précipitation simultanée du  $M_{23}C_6$  et du NbC :  
**a.** évolution des rayons moyens, **b.** évolution des taux volumiques des précipités. Ajustement des valeurs des énergies de l'interface à 750°C :  $\gamma_{NbC/\gamma} = 0.3 \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{M_{23}C_6} = 0.3, 0.32, 0.34$  et  $0.35 \text{ J/m}^2$  à 750°C. Calcul via PRISMA.



**Fig. VI.7** Effet de la valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}$  sur la cinétique de précipitation simultanée du  $M_{23}C_6$  et du NbC :  
**a.** évolution des rayons moyens, **b.** évolution des taux volumiques des précipités. Ajustement des valeurs des énergies de l'interface à 750°C :  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma} = 0.34 \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{NbC/\gamma} = 0.28, 0.26, 0.24, 0.22$  et  $0.2 \text{ J/m}^2$  à 750°C. Calcul via PRISMA.

Le Tableau VI.8 compare les valeurs des rayons de deux carbures au bout de 100 h, simulés via PRISMA avec nos mesures expérimentales. Le rayon du  $M_{23}C_6$  simulé via PRISMA, de l'ordre de 111 nm, est plus faible par rapport à la valeur mesurée. Cependant, cette dernière est certainement surestimée puisque nos mesures n'ont pas pris en compte des précipités de taille inférieure à 100 nm. Quant au carbure NbC, la valeur simulée de 21 nm est légèrement plus élevée que la valeur mesurée au MET.

Les valeurs :

$$\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.34 \text{ J/m}^2 \text{ et } \gamma_{NbC/\gamma}= 0.26 \text{ J/m}^2$$

reproduisent au mieux nos mesures expérimentales. La valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}= 0.26 \text{ J/m}^2$  permet de reproduire l'ordre de grandeur des précipités du NbC en restant raisonnable.

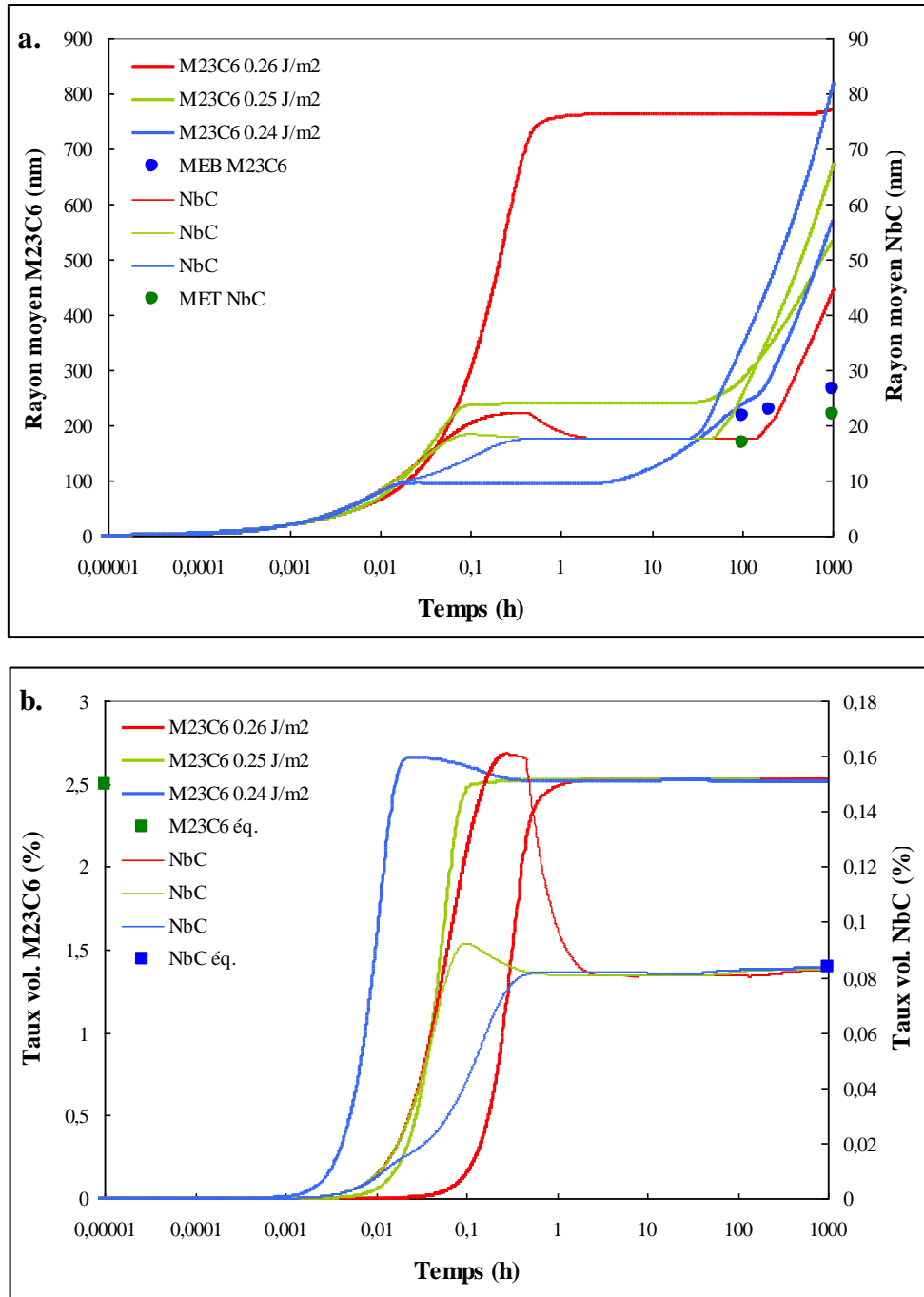
$\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ (J/m <sup>2</sup> )	$\gamma_{NbC/\gamma}$ (J/m <sup>2</sup> )	$r_{100h}$ (nm) Simulation		$r_{100h}$ (nm) Observations	
		$M_{23}C_6$ (nm)	NbC (nm)	$M_{23}C_6$ (nm)	NbC (nm)
0,3	0,3	35	24	149	17
0,32	0,3	42	23		
0,34	0,3	110	23		
0,34	0,28	111	22		
<b>0,34</b>	<b>0,26</b>	111	21		
0,34	0,24	111	20.5		
0,34	0,22	111	19.8		
0,34	0,20	111	19.5		

**Tableau VI.8** Comparaison des rayons moyens simulés via PRISMA avec nos observations microstructurales à 750°C pour de différentes valeurs des énergies d'interface.

### VI.3.2 Analyse des valeurs des énergies d'interface $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$ et $\gamma_{NbC/\gamma}$ à 980°C

Dans un premier temps, la cinétique de précipitation simultanée du  $M_{23}C_6$  et du NbC a été simulée avec les valeurs des énergies d'interface :  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.34 \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}= 0.26 \text{ J/m}^2$ , choisies sur la base de l'analyse du phénomène de précipitation à 750°C. Cependant, à 980°C, ces valeurs ne permettent aucune précipitation secondaire. La force motrice pour la précipitation, l'enthalpie  $\Delta G_v$  diminue avec la température croissante, ce qui tend à augmenter la valeur du rayon critique des germes et de ce fait, à rendre la germination impossible. Dans ce cas, une baisse de la valeur de  $\gamma$  rendrait le rayon critique des germes plus faible et de même, faciliterait la germination. Une baisse considérable de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}$  a permis une germination de deux carbures, aucune précipitation n'étant possible pour des valeurs de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}>0.26 \text{ J/m}^2$  et de  $\gamma_{NbC/\gamma}>0.24 \text{ J/m}^2$ .

La Fig. VI.8 présente l'évolution des rayons moyens et des taux volumiques de deux carbures simulée pour les valeurs  $\gamma_{NbC/\gamma}=0.24 \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.26, 0.25$  et  $0.24 \text{ J/m}^2$ .



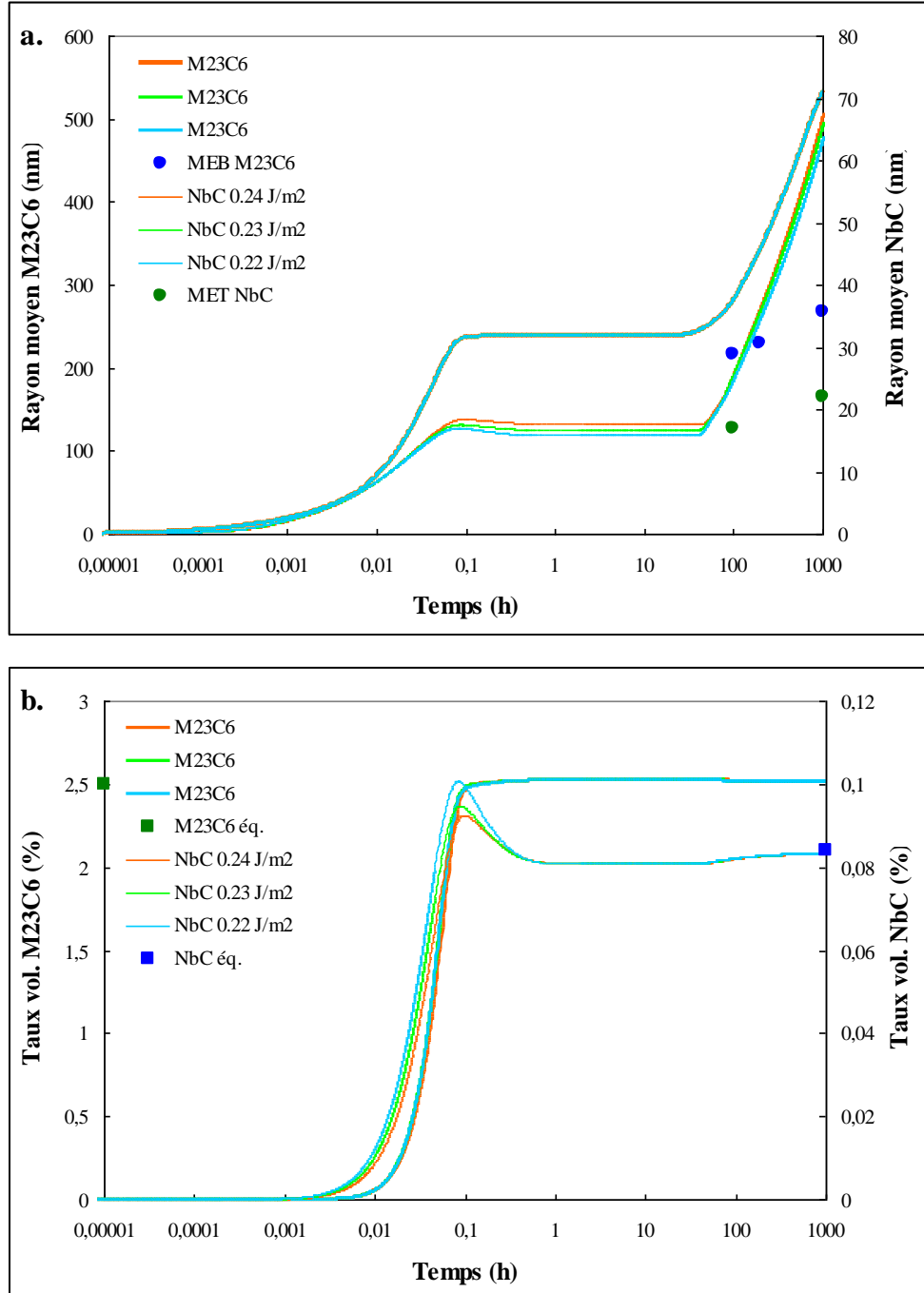
**Fig. VI.8** Effet de la valeur de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  sur la cinétique de précipitation simultanée du  $M_{23}C_6$  et du NbC :  
**a.** évolution des rayons moyens, **b.** évolution des taux volumiques des précipités. Ajustement des valeurs des énergies de l'interface à 980°C :  $\gamma_{NbC/\gamma} = 0.24 \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma} = 0.26, 0.25$  et  $0.24 \text{ J/m}^2$ . Calcul via PRISMA.

Notons que, même pour  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma} = 0.26 \text{ J/m}^2$ , la germination du  $M_{23}C_6$  reste difficile : le rayon moyen d'équilibre atteint rapidement 760 nm à cause d'un nombre de germes faible. Les valeurs de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma} < 0.26 \text{ J/m}^2$  favorisent la germination du  $M_{23}C_6$  en rendant son rayon moyen plus fin et en réduisant son temps d'incubation. Cependant, plus la valeur de  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  est faible, plus rapidement le  $M_{23}C_6$  entre dans le régime de coalescence. La cinétique relative



de précipitation de deux carbures dépend du rapport entre  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}$ . La valeur  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.25 \text{ J/m}^2$  permet de reproduire au mieux les rayons mesurés du  $M_{23}C_6$ .

La Fig. VI.9 présente l'effet de  $\gamma_{NbC/\gamma}=0.24, 0.23$  et  $0.22 \text{ J/m}^2$  sur l'évolution des rayons moyens et des taux volumiques du  $M_{23}C_6$  et du NbC à  $980^\circ\text{C}$  simulée pour  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.25 \text{ J/m}^2$ .



**Fig. VI.9** Effet de la valeur de  $\gamma_{NbC/\gamma}$  sur la cinétique de précipitation simulée du  $M_{23}C_6$  et du NbC :  
**a.** évolution des rayons moyens, **b.** évolution des taux volumiques des précipités. Ajustement des valeurs des énergies de l'interface à  $980^\circ\text{C}$  :  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.25 \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}=0.24, 0.23$  et  $0.22 \text{ J/m}^2$  à  $750^\circ\text{C}$ . Calcul via PRISMA.

Comme à 750°C, la valeur de  $\gamma_{\text{NbC}/\gamma}$  n'influence pas la cinétique de précipitation du  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , les courbes de l'évolution des rayons moyens et des taux volumiques étant superposées pour de différentes valeurs de  $\gamma_{\text{NbC}/\gamma}$ . D'autre part, elle n'influence que très peu la cinétique de précipitation du NbC : avec ses valeurs plus basses, le temps d'incubation devient légèrement plus court et le rayon moyen légèrement plus fin.

Les valeurs ajustées des énergies d'interfaces pour la simulation de la cinétique de précipitation à 980°C sont les suivantes :

$$\gamma_{\text{M}_{23}\text{C}_6/\gamma}=0.25 \text{ J/m}^2 \text{ et } \gamma_{\text{NbC}/\gamma}=0.22 \text{ J/m}^2.$$

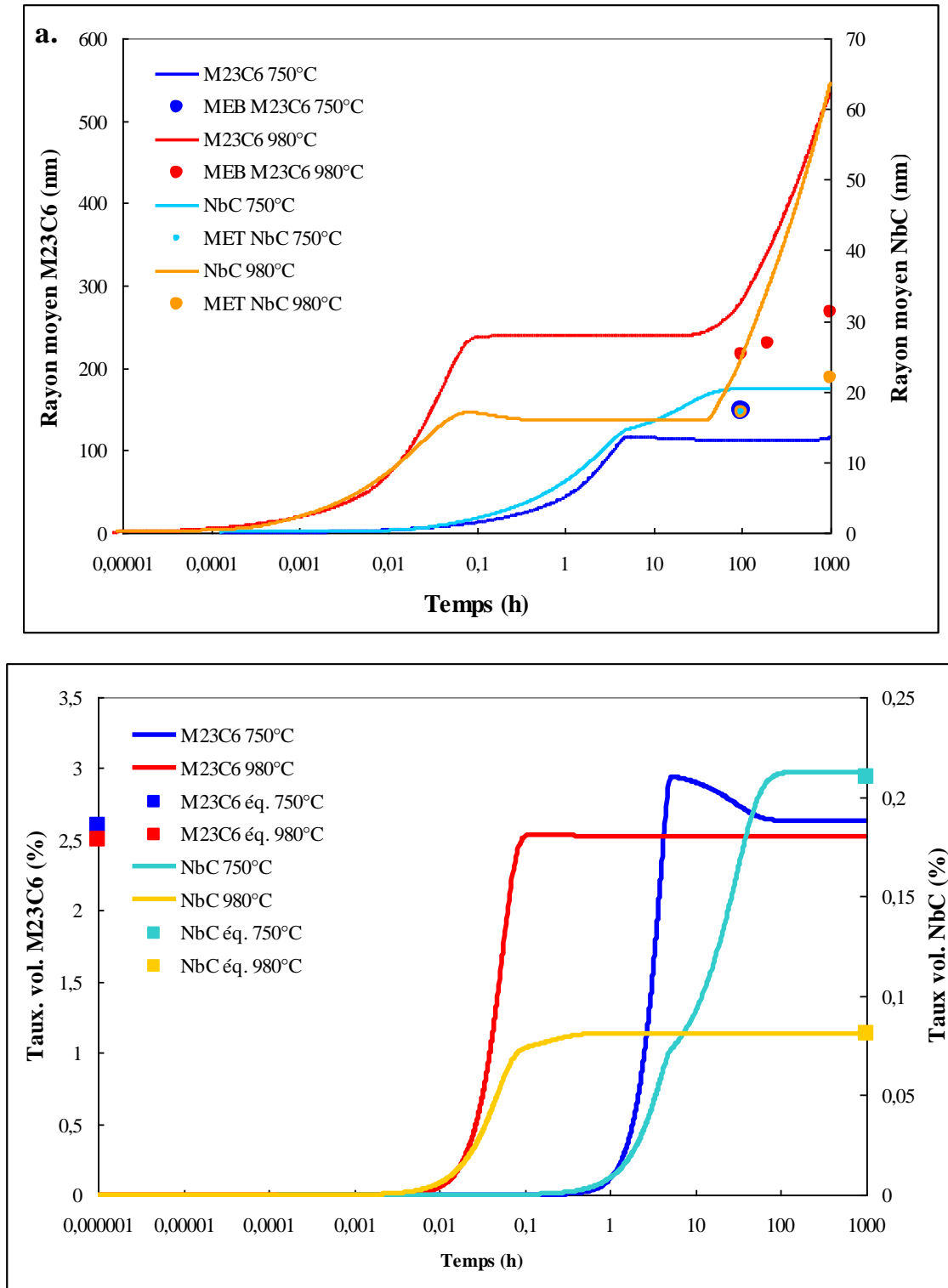
#### **VI.4 Analyse comparative des cinétiques de précipitation du $\text{M}_{23}\text{C}_6$ et du NbC à 750 et 980°C**

La Fig. VI.10 compare la cinétique de précipitation du  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et du NbC, pour les températures à 750 et 980°C, modélisée avec des valeurs d'énergies d'interface que nous avons identifiées dans les paragraphes précédents comme conduisant au meilleur accord avec nos mesures expérimentales, c'est-à-dire :

	$\gamma_{\text{M}_{23}\text{C}_6/\gamma}$	$\gamma_{\text{NbC}/\gamma}$
<b>750°C</b>	<b>0.34 J/m<sup>2</sup></b>	<b>0.26 J/m<sup>2</sup></b>
<b>980°C</b>	<b>0.25 J/m<sup>2</sup></b>	<b>0.22 J/m<sup>2</sup></b>

Les mesures expérimentales à 750°C ont été reproduites de manière satisfaisante. Les valeurs d'énergies d'interface ajustées à 750°C constituaient à 980°C une barrière trop importante pour la germination. Etant donné que l'énergie d'interface peut diminuer avec la température ([Qil89], [Pen11]), nous avons utilisé, pour les simulations à 980°C, des valeurs plus faibles qu'à 750°C, ce qui nous a permis de modéliser la cinétique de précipitation simultanée de deux carbures. Cependant, à 980°C, le logiciel PRISMA prévoit une coalescence beaucoup plus efficace que celle observée expérimentalement.

A 750°C, la germination du  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  est plus rapide que celle du NbC : le carbure de chrome atteint 2.9% volumiques au bout de 6 h, ce qui dépasse son taux d'équilibre. Pour cette raison et afin que la précipitation du NbC puisse être achevée et l'équilibre atteint, le  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  doit subir une dissolution partielle afin de libérer une partie du carbone : dès lors la croissance du NbC ralentit, ce qui se reflète en un changement d'inclinaison de la courbe représentant l'évolution du taux volumique du NbC (Fig. VI.10 b.). Pour la même raison, le rayon moyen du NbC se stabilise plus tard que celui du  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Finalement, le  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et le NbC retrouvent leur équilibre au bout d'environ 80 h respectivement. La coalescence n'est pas observée à 750°C même après 1000 h du fait d'une diffusion lente à cette température.



**Fig. VI.10** Comparaison des cinétiques de précipitation du  $M_{23}C_6$  et du NbC à 750 et 980°C : **a.** évolution des rayons moyens, **b.** évolution des taux volumiques au cours de temps. Confrontation avec nos mesures expérimentales.

A cause d'une solubilité accrue des éléments dans la matrice à 980°C, les taux volumiques de deux carbures sont plus faibles qu'à 750°C. Les deux carbures arrivent à leur

équilibre en moins d'une heure. Une faible valeur d'énergie  $\gamma_{\text{NbC}/\gamma}$  facilite la germination du NbC de telle sorte que, pour des temps faibles, celle-ci précède la germination du  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . En effet, le NbC, ayant précipité en abondance, subit une légère dissolution, contrairement au phénomène observé à 750°C.

Les deux carbures,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et NbC, entrent dans le régime de coalescence à partir de 35 et 45 h respectivement, ce qui est en désaccord avec nos observations microstructurales : celles-ci montrent une coalescence du  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  à partir de 200 h et une finesse du NbC. Une augmentation de la valeur de  $\gamma_{\text{M}_{23}\text{C}_6/\gamma}$  à 0.26 J/m<sup>2</sup> comme le montre la Fig. VI.8 a. permet de retarder la coalescence. Due à une difficulté de germination, l'équilibre est atteint tardivement et le rayon moyen lui correspondant est important. En effet, la force motrice pour la coalescence devient plus faible. Cependant, le résultat obtenu pour cette valeur de  $\gamma_{\text{M}_{23}\text{C}_6/\gamma}$  est très éloigné de nos observations. En ce qui concerne le NbC, l'influence de l'énergie  $\gamma_{\text{NbC}/\gamma}$  sur l'évolution du rayon moyen du NbC est négligeable (Fig. VI.9 a.). Une barrière à l'interface matrice/précipité retardant la coalescence des précipités dans l'alliage « C » peut être à l'origine probable du désaccord observé.

En se basant sur nos mesures expérimentales du rayon moyen des précipités en fonction de la température et du temps de vieillissement, nous avons réussi à modéliser la cinétique relative de précipitation du  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et du NbC à 750 et 980°C. Les simulations montrent l'influence de la température sur la précipitation du NbC : à 750°C, il atteint un taux volumique plus important qu'à 980°C. Il est à noter qu'à 750°C, le NbC arrive à son état d'équilibre au bout de 80 h.



## Chapitre VII Discussion

Nous avons étudié la microstructure de l'alliage « C » à l'échelle allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres et dans différents états vieillis. Cette étude nous a permis d'identifier les paramètres microstructuraux influençant sa durée de vie en conditions de service. L'alliage « C » est un alliage caractérisé par une bonne résistance au fluage. Pour cette raison, nous avons comparé sa microstructure à l'échelle de la microscopie optique et de la microscopie électronique à balayage avec un autre alliage de type HP, fourni également par Air Liquide, nommé « U », dont le comportement en conditions de fluage est nettement moins bon. Les deux alliages ne proviennent pas du même fabricant. De plus, leurs compositions chimiques sont légèrement différentes. Cette comparaison nous a apporté d'autres éléments utiles pour la caractérisation microstructurale des alliages de la série HP.

Les alliages HP se caractérisent par une microstructure très complexe et ils doivent satisfaire à des exigences lourdes qui leur sont imposées. Travaillant dans un milieu agressif en conditions favorisant le fluage, ils nécessitent une microstructure résistante à la déformation due au fluage. Compte tenu des conditions de service telles qu'une température élevée et des contraintes de l'ordre de 10 MPa, les deux mécanismes principaux de fluage, le fluage diffusion et le fluage dislocations, peuvent survenir. Le premier d'entre eux dépend surtout de la taille des grains créés durant la solidification puisque la diffusion dans les joints de grains est la plus intense. De ce fait, la résistance des alliages HP au fluage diffusion résulte surtout de la maîtrise des paramètres de coulée assurant une bonne structure de grains. Cette étape n'est pas incluse dans notre étude. Nous nous sommes concentrés sur l'optimisation de la microstructure de l'alliage « C » à l'échelle de la précipitation secondaire qui, quant à elle, renforce le matériau en termes de fluage dislocations. Dans un premier temps, en étudiant la microstructure de l'alliage « C » dans ses états vieillis, nous nous sommes intéressés à ses caractéristiques parce qu'une précipitation bénéfique en vue de la résistance au fluage devrait être constituée de fins précipités, uniformément distribués dans le volume du matériau. L'analyse de l'évolution microstructurale de l'alliage en fonction de la température et du temps des vieillissements nous a permis de proposer une optimisation du processus de précipitation.

Dans ce qui suit, nous discuterons du rôle de plusieurs éléments microstructuraux caractérisant les alliages HP. Cette analyse, autant que possible, sera basée sur la comparaison des microstructures de deux alliages à notre disposition, « C » et « U ».

## **VII.1 Importance de la composition chimique**

### **VII.1.1 Stabilité des phases majoritaires**

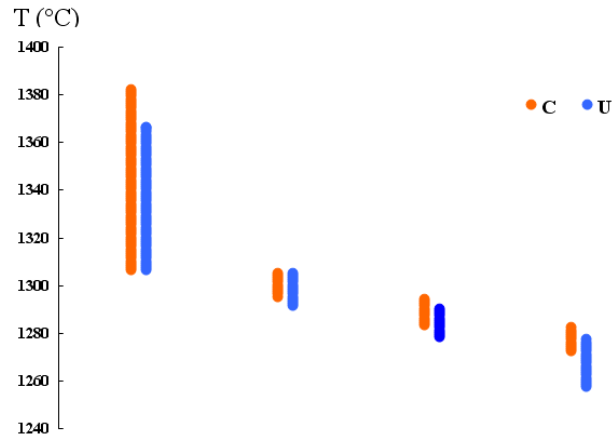
La composition chimique générique des alliages HP a déjà été présentée dans le Tableau I.1 au Chapitre I. Rappelons que leurs teneurs en fer, en nickel, en chrome et en carbone ainsi qu'en manganèse et en silicium, peuvent varier considérablement. Les alliages étudiés « C » et « U » font partie des alliages HP modifiés par un ajout de niobium et de titane. L'étude de Soares et al. [Soa92] met en évidence que la résistance au fluage des alliages HP contenant du niobium s'améliore par rapport à l'alliage sans niobium de même composition chimique. Le niobium modifie la microstructure des alliages HP dès l'étape de solidification : il procure un affinement du réseau de carbures primaires. D'autre part, il crée une fine précipitation du NbC en conditions de vieillissement.

Par rapport à l'alliage « C » considéré comme référence, l'alliage « U », selon le Tableau II.1, contient en pourcents massiques :

- plus de silicium : 1.78 à comparer avec 0.98%,
- plus de manganèse : 1.45 à comparer avec 0.77%,
- plus de titane : 0.09 à comparer avec 0.05%,
- moins de carbone : 0.41 à comparer avec 0.49%.

Le silicium baisse la température de fusion de l'alliage, ce qui rend plus facile le processus de la coulée centrifuge. Le manganèse est un élément stabilisant l'austénite. Le titane est un autre, comme le niobium, élément carburigène.

Dans un premier temps, nous avons vérifié l'influence de la composition chimique sur les transformations durant la solidification de deux alliages. La Fig. VII.1 compare les conditions de solidification de deux alliages, calculées via Thermo-Calc avec le modèle de Scheil-Gulliver. Nos deux alliages solidifient de manière analogue : les mêmes phases dans leurs microstructures coulées sont observées ; leur apparition en tant que phases solides se fait dans le même ordre. Notons cependant que les températures des transformations sont légèrement plus basses dans le cas de l'alliage « U ».



**Fig. VII.1** Températures des transformations durant la solidification des alliages « C » et « U ». Calcul via le logiciel Thermo-Calc, modèle de Scheil-Gulliver.

Le Tableau VII.1 compare les fractions massiques des carbures primaires dans les microstructures initiales de deux alliages ainsi que la composition chimique de ces phases à la fin de solidification, calculées via Thermo-Calc. Selon nos simulations, la fraction massique du NbC est plus élevée dans la microstructure initiale de l'alliage « U ». En revanche, la quantité de carbures de chrome est plus élevée dans la microstructure de l'alliage « C ». Le rôle de ces carbures dépendra surtout de leur morphologie et de leur distribution dans la matrice. Notons que tous les carbures contiennent de faibles quantités d'autres éléments d'alliage : les carbures de chrome sont enrichis en fer, nickel et manganèse tandis que le carbure de niobium contient le titane et des traces de chrome. La présence de ce premier dans le NbC peut être bénéfique. Le titane semble freiner la transformation NbC → phase G puisque, selon certains auteurs ([Rib02]), le siliciure ne dissout pas le titane.

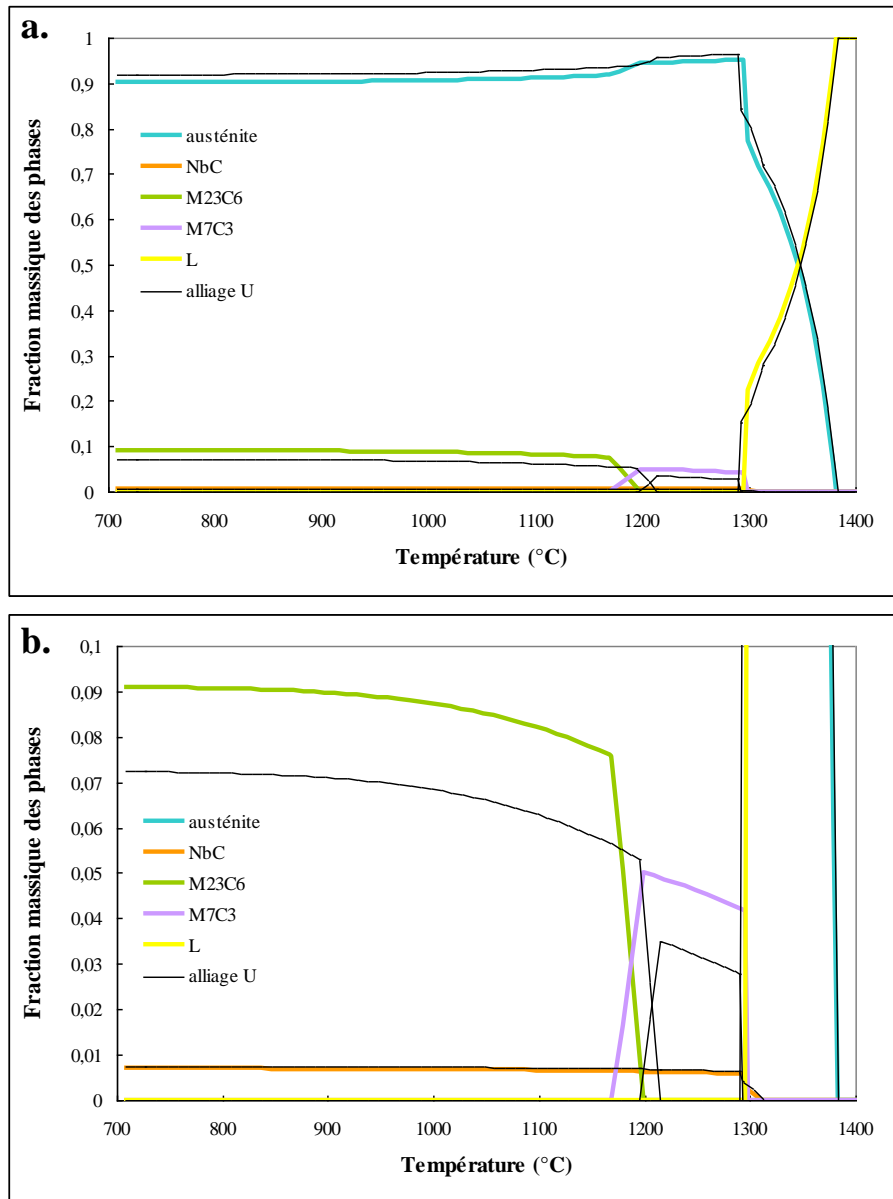
Taux massique de phases (%)			
Alliage	NbC	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
« C »	0.16	2	2.7
« U »	0.28	1.6	2
Composition chimique des carbures			
« C »	(Nb <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.09</sub> Cr <sub>0.01</sub> )C	(Cr <sub>6.3</sub> Fe <sub>0.63</sub> Ni <sub>0.04</sub> Mn <sub>0.03</sub> )C <sub>3</sub>	(Cr <sub>18.1</sub> Fe <sub>3.8</sub> Ni <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.2</sub> )C <sub>6</sub>
« U »	(Nb <sub>0.86</sub> Ti <sub>0.13</sub> Cr <sub>0.01</sub> )C	(Cr <sub>6.4</sub> Fe <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.06</sub> Mn <sub>0.04</sub> )C <sub>3</sub>	(Cr <sub>18.9</sub> Fe <sub>3</sub> Ni <sub>0.74</sub> Mn <sub>0.36</sub> )C <sub>6</sub>

**Tableau VII.1** Taux massiques et composition chimiques des carbures primaires calculés via Thermo-Calc (Scheil-Gulliver).

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'équilibre des phases à l'état solide. La Fig. VII.2 présente une comparaison de la stabilité des phases dans les deux alliages calculée



pour les compositions chimiques des alliages « C » et « U », données dans le Tableau II.2. Les lignes colorées correspondent à l'alliage « C » et les lignes noires à l'alliage « U ».



**Fig. VII.2** Etat d'équilibre des phases des alliages « C » et « U » : **a.** fraction massique des phases en fonction de la température, **b.** fraction des phases minoritaires (détail du diagramme précédent).

*Calcul via Thermo-Calc.*

La composition chimique de l'alliage « C » permet de précipiter des fractions massiques de carbures de chrome de type M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> plus élevées grâce à la teneur en carbone plus importante dans cet alliage. En revanche, la fraction massique du NbC est pratiquement identique dans les deux cas et dans toute la gamme de températures et elle vaut environ 0.7% massiques. Dans le cas présent, cette quantité de NbC comprend la fraction

massique du NbC primaire et secondaire. Selon la simulation de solidification de deux alliages, la fraction massique du NbC primaire est plus importante dans la microstructure initiale de l'alliage « U ». Il en résulte que la fraction du NbC secondaire dans la microstructure de l'alliage « C » sera plus élevée. Ce carbure résistant à la coalescence, dont les précipités sont de taille nanométrique, constitue une barrière efficace au mouvement des dislocations lors du fluage et donc, son influence sur les propriétés mécaniques est essentielle. Notons que la composition chimique influence les températures de stabilité des carbures de chrome  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$  : celle de l'alliage « U » augmente la stabilité du  $M_{23}C_6$  vers les températures plus élevées et limite la stabilité du  $M_7C_3$  du côté des températures basses (Fig. VII.2).

### VII.1.2 Phase G

Dans la microstructure de l'alliage « C », la phase G n'a été observée dans aucun état microstructural étudié. Le diagramme des phases, à l'état d'équilibre, calculé pour les alliages « C » et « U », indique sa présence en dessous de 700°C donc à des températures plus basses que les températures étudiées. Par contre, Soares et al. [Soa92] ont observé l'instabilité du carbure NbC et donc sa transformation vers la phase G dans un alliage HP suite à des vieillissements entre 700 et 950°C. Le Tableau VII.2 compare la composition chimique des trois alliages en question, les deux premiers étant ceux analysés dans notre étude.

Alliage	Fe	Ni	Cr	C	Mn	Si	Nb	Ti
C	37,1	34,5	25,6	0,49	0,77	0,98	0,59	0.05
U	38.3	32,9	24,8	0,41	1,15	1,78	0,63	0.09
S [Soa92]	38	33,8	24,3	0,43	1,11	1,71	0,69	0

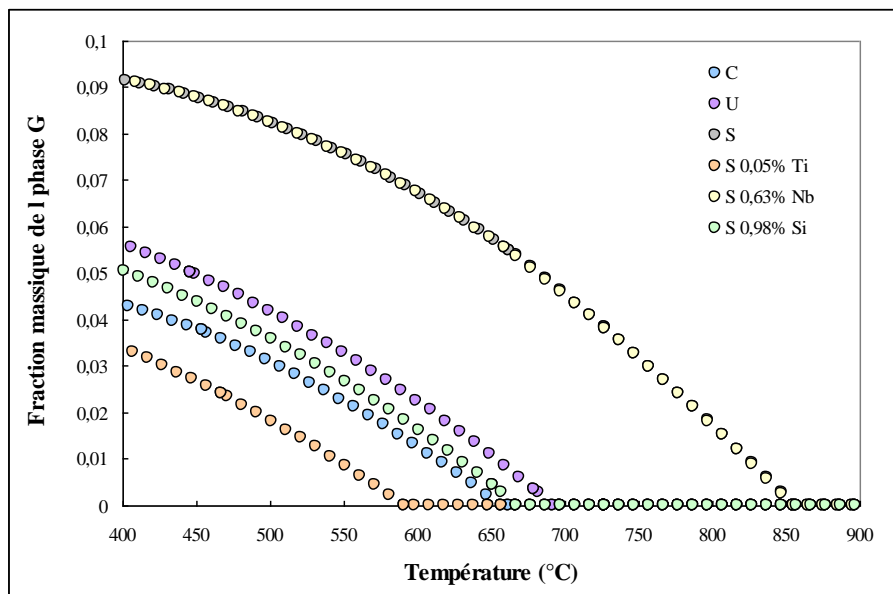
**Tableau VII.2** Compositions chimiques des alliages « C » et « U » et un alliage HP étudié par Soares et al. [Soa92].

Notons que dans l'alliage étudié par Soares, que nous appellerons par la suite l'alliage « S », la teneur en silicium, l'élément favorisant la précipitation de la phase G, est de 1.71 %, donc considérablement plus forte que dans l'alliage « C » dans lequel elle ne vaut que 0.98% massiques. Cependant, dans l'alliage « U », dont la teneur en silicium est proche de celle dans l'alliage « S », la phase G n'est prévue qu'en dessous de 700°C. Outre le silicium, la phase G contient du niobium et du nickel. Notons cependant que la teneur en nickel varie très peu entre ces trois alliages. Le titane, quant à lui, ne pouvant pas être dissout dans la phase G, sa présence dans le NbC augmente probablement la stabilité du carbure.

Nous avons calculé la fraction massique de la phase G pour les trois alliages : « C », « U » et « S ». Le résultat, conformément avec nos observations des états microstructuraux de l'alliage « C », a montré l'absence de la phase G dans sa microstructure au-dessus de 700°C. D'autre part, étant en accord avec les observations de Soares et al., ce calcul a mis en évidence la présence de la phase G jusqu'à 850°C dans l'alliage « S ». Afin de comprendre quels sont les éléments de l'alliage « S » qui favorisent l'apparition de la phase G à des températures plus élevées, nous avons analysé séparément le rôle du niobium, du silicium et du titane. Pour ceci, nous avons recalculé la stabilité de la phase G pour trois compositions modifiées de l'alliage « S » :

- en réduisant sa teneur en niobium de 0.69 à 0.63%,
- en réduisant sa teneur en silicium de 1.71 à 0.98%,
- en y ajoutant 0.05 % de titane.

La Fig. VII.3 présente donc la fraction de la phase G en fonction de la température calculée pour les alliages « C », « U » et « S » ainsi que pour les trois compositions de l'alliage « S » modifiées.



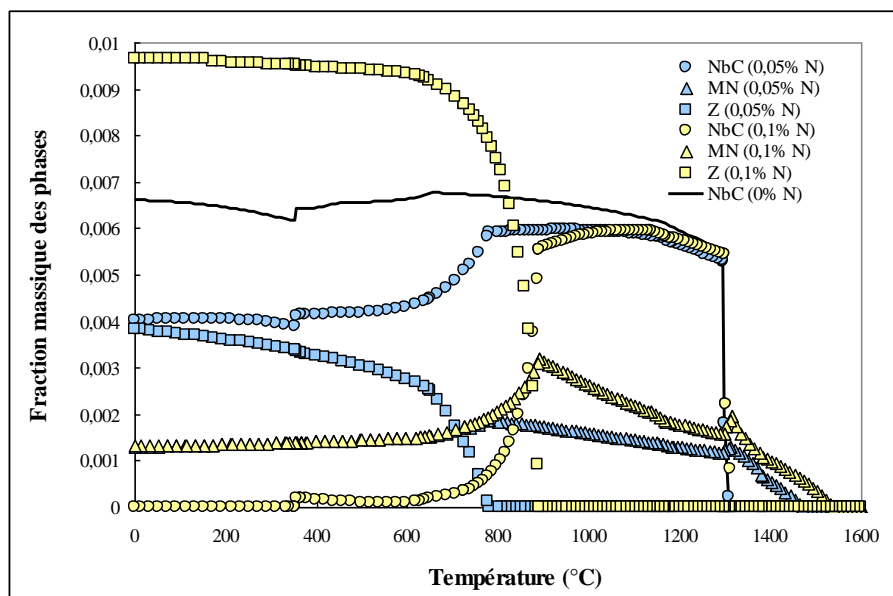
**Fig. VII.3** Taux massique de la phase G à l'état d'équilibre en fonction de la température. Calcul via Thermo-Calc pour la composition chimique d'alliages « C », « U », « S » et pour trois compositions chimiques de l'alliage « S » modifiées.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la composition chimique de l'alliage « S » favorise la précipitation de la phase G : sa stabilité s'étend jusqu'à 850°C et sa fraction massique augmente considérablement. Notons qu'une réduction de quantité de niobium dans

cet alliage de 0.69 à 0.63% n'influence pas la stabilité de la phase G, les résultats dans les deux cas étant identiques. En revanche, une baisse de quantité de silicium dans l'alliage « S » de 1.71 à 0.98% massiques permet de limiter la stabilité de la phase G de 850 à 667°C ainsi que de diminuer sa fraction massique. La dernière modification de l'alliage « S » que nous avons apportée consiste en un ajout de 0.05% massiques de titane : dans ce cas, la phase G n'apparaît qu'en dessous de 600°C et sa fraction massique est la plus basse. De ce fait, le titane semble non pas seulement ralentir la cinétique de la transformation du NbC en phase G mais également de limiter sa présence à des températures basses, en dessous de 600°C.

### VII.1.3 Phase Z

L'analyse par la diffraction des rayons X des états microstructuraux de l'alliage « C » ayant subi des vieillissements à 980°C durant 1000 h (Chapitre V) a montré des traces de la phase Z de composition CrNbN. Il existe deux sources probables d'azote. Premièrement, l'azote est une des impuretés qui peuvent être présentes en faible quantité dans les alliages HP. Deuxièmement, lors d'un vieillissement long à une température élevée, sans atmosphère protectrice, l'azote peut diffuser dans l'alliage. Nous avons calculé la fraction massique des phases en fonction de la température pour la composition chimique de l'alliage « C », sans et avec 0.05 et 0.1% massiques d'azote. Pour la clarté de la présentation, la Fig. VII.4 montre seulement les phases dont la stabilité change en fonction de la quantité d'azote dans le système.



**Fig. VII.4** Fraction massique du NbC, MX et de la phase Z à l'état d'équilibre en fonction de la température calculé via Thermo-Calc pour la composition chimique de l'alliage « C » avec et sans azote.

Dans les alliages contenant de l'azote, il existe, à part du NbC, deux autres phases riches en niobium : le nitrure MX riche en titane et en niobium et la phase Z. La stabilité de la phase Z s'étend vers des températures plus élevées avec la quantité croissante d'azote ; cette dernière augmente également son taux massique. Dans les alliages austénitiques, la précipitation de la phase Z s'effectue au détriment du NbC après de longues périodes de vieillissement [Shi10]. Si la quantité de niobium est suffisante, le NbC et la phase Z peuvent coexister [Sou01]. Lorsque la phase Z précipite dans la matrice, sa présence peut être bénéfique du point de vue de la résistance au fluage. En ce qui concerne le nitrure MN, celui-ci reste stable dans tout le domaine de températures. Etant riche surtout en titane, sa présence influence moins le taux massique du NbC.

Les calculs thermodynamiques prévoient la nature des phases stables dans les deux alliages ainsi que leurs fractions massiques à l'état d'équilibre. De ce fait, ils permettent d'analyser le rôle de la composition chimique et prédire une précipitation éventuelle de phases nocives. Cependant les alliages étudiés sont caractérisés par une hétérogénéité de composition chimique : celle-ci peut déjà varier considérablement à travers des cellules dendritiques.

Néanmoins, outre les différences de composition chimique, ce sont la morphologie et la distribution des phases qui se montreront d'importance majeure du point de vue de la résistance au fluage.

## ***VII.2 Paramètres microstructuraux influençant la résistance au fluage***

### **VII.2.1 Morphologie et taille de grains**

La première caractéristique à considérer est la morphologie et la taille de grains. Dans le Chapitre III, nous avons montré la macrostructure de l'alliage « C » (Fig. III.1) constituée des grains de type colonnaire de largeur de quelques millimètres. Dans une telle microstructure, la fraction de joints de grains est faible compte tenu de la taille de grains importante. En conditions de service des tubes, le fluage diffusion est l'un de mécanismes responsables de leur endommagement. En contrôlant la taille de grains de l'alliage, le fluage diffusion peut être affaibli considérablement.

La Fig. VII.5 présente la macrostructure de l'alliage « U ». Contrairement à l'alliage « C », sa macrostructure est constituée de grains plus fins de type équiaxe et colonnaire. A travers l'épaisseur du tube, trois zones se distinguent :

- zone 1, avec des grains de type équiaxe de diamètre typiquement de 100 à 400  $\mu\text{m}$ ,
- zone 2, avec des grains de type colonnaire d'épaisseur de 300 à 800  $\mu\text{m}$ ,
- zone 3, avec des grains de type équiaxe de taille millimétrique.

La zone de grains colonnaires s'étend sur moins d'un tiers de l'épaisseur du tube. Dans la macrostructure de l'alliage « C » les grains colonnaires sont plus larges. La fraction de joints de grains s'en trouve nettement plus importante dans le cas de l'alliage « U ». La morphologie des grains est un autre aspect. Des cavités de fluage se développent en préférence sur des joints de grains perpendiculaires à la contrainte appliquée. De ce fait, la macrostructure de l'alliage « C », caractérisée par des grains de taille millimétrique, de type colonnaire et dont l'axe est parallèle à la contrainte appliquée, semble optimale. Un des facteurs menant à une résistance au fluage moindre de l'alliage « U » peut donc venir de la morphologie et de la taille des grains le constituant. L'optimisation du processus de coulée pour cet alliage devrait donc améliorer son comportement en conditions favorisant le fluage diffusion.

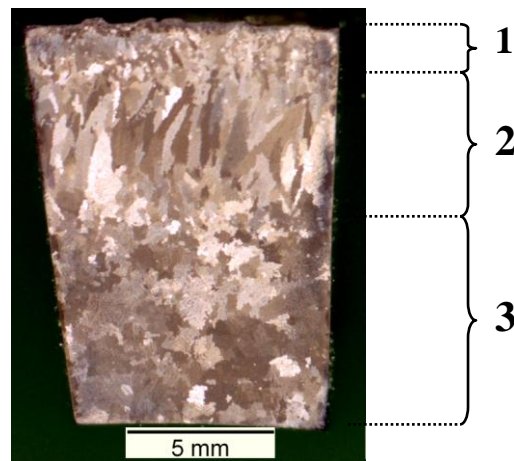


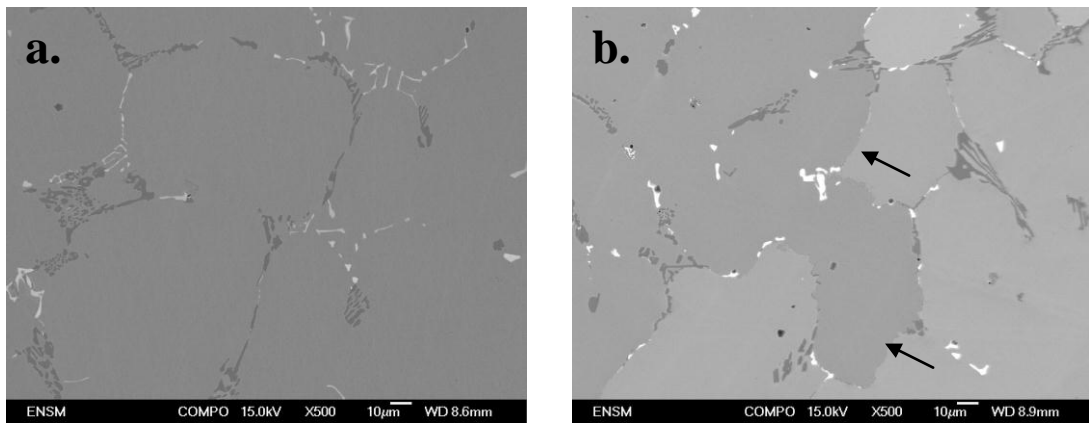
Fig. VII.5 Macrostructure de l'alliage « U ».

### VII.2.2 Réseau de carbures primaires

A l'étape de la coulée centrifuge des alliages « C » et « U », deux carbures, dont l'un est riche en niobium et l'autre riche en chrome, apparaissent dans la microstructure. Ces carbures primaires précipitent en majorité sur des interfaces interdendritiques et sur des joints de grains. Leur rôle consiste à empêcher le glissement sur des joints de grains lors du fluage diffusion. Pour cela, une distribution uniforme des carbures primaires est nécessaire. La Fig. VII.6 compare la microstructure de l'état coulé de deux alliages.

En contraste des électrons rétrodiffusés, le NbC apparaît en blanc et les carbures de chrome, quelle que soit leur nature, en noir. Les deux carbures primaires semblent plus fins dans la microstructure de l'alliage « C » ; cependant, le cas du NbC est plus flagrant. Dans la microstructure de l'alliage « C », les carbures de niobium sont caractérisés par une morphologie fine, ressemblant à l'écriture chinoise. En revanche, dans la microstructure de l'alliage « U », ces mêmes carbures présentent une morphologie presque globulaire. Il en

résulte une distribution moins uniforme des carbures NbC. En effet, pour des teneurs en niobium très proches (0.59 et 0.63 % massiques dans l'alliage « C » et l'alliage « U » respectivement), dans la microstructure de l'alliage « U », certaines interfaces interdendritiques sont libres de précipitation primaire comme l'indiquent les flèches noires sur la Fig. VII.6 b. Certains auteurs proposent une démarche permettant d'affiner la précipitation primaire se produisant dans les alliages HP durant la solidification : il s'agit d'une modification de la composition chimique d'alliages HP par un ajout d'yttrium [Nun06]. La précipitation des carbures d'yttrium, précédant toute autre précipitation, sert de sites de germination pour les carbures de chrome et de niobium. Malheureusement, du point de vue technologique, l'ajout d'yttrium pose de nombreuses difficultés à cause d'une grande réactivité de cet élément.



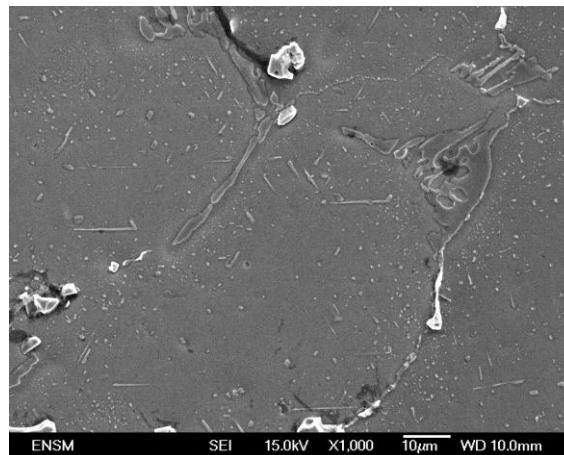
**Fig. VII.6** Microstructure de l'état coulé : **a.** alliage « C », **b.** alliage « U ». Les flèches noires indiquent les interfaces interdendritiques libres de précipités primaires. Imagerie MEB en contraste des électrons rétrodiffusés.

Les carbures primaires de chrome dans la microstructure initiale de l'alliage « C » sont majoritairement de type  $M_7C_3$  : leur nature a été confirmée par la diffraction des rayons X sur un échantillon massif et sur la poudre de carbures. Une mesure sur un échantillon massif de l'alliage « U » a confirmé la présence exclusive du  $M_7C_3$  dans sa microstructure initiale. De ce point de vue, nous ne notons donc pas de différences entre nos deux alliages. Il faut cependant remarquer que le type de carbures de chrome présents à l'état coulé est un des paramètres essentiels pour l'optimisation microstructurale des alliages HP. En effet, à haute température, supérieure à environ  $1200^\circ\text{C}$ , seul le carbure  $M_7C_3$  est stable. Si le refroidissement lors de la solidification n'est pas suffisamment rapide, ce carbure se transformera (au moins partiellement) en  $M_{23}C_6$ . Par contre, en conditions de refroidissement rapide, la transformation  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  n'aura pas lieu lors de la solidification. Ce n'est

qu'en conditions de service, due à l'instabilité du  $M_7C_3$  à des températures inférieures à  $1200^\circ\text{C}$ , que la formation du  $M_{23}C_6$  se produira. Cette transformation procurera une source de carbone précieuse pour la formation de la fine précipitation secondaire. En effet, la fraction de carbure de type  $M_{23}C_6$  dans la microstructure initiale d'un alliage HP peut être un paramètre microstructural important permettant d'évaluer sa capacité de créer une précipitation secondaire.

### VII.2.3 Précipitation secondaire

L'efficacité du renforcement structural grâce à une précipitation secondaire dépend de la finesse et de la distribution de celle-ci. Dans le Chapitre IV, nous avons montré que les microstructures de l'alliage « C » sont très sensibles aux effets de la température : entre  $700-750^\circ\text{C}$  et  $980^\circ\text{C}$ , la densité surfacique des précipités se trouve divisée par deux et leur taille moyenne double. Dans la même partie de cette étude, nous avons également discuté de l'hétérogénéité des microstructures à l'échelle de la précipitation secondaire. Cette dernière ne se produit qu'à proximité d'anciens carbures primaires de chrome qui, lors de leur transformation, libèrent le carbone. L'analyse d'une microstructure de l'alliage « U » vieillie à  $950^\circ\text{C}$  durant 100 h montre que, comme dans le cas de l'alliage « C », la précipitation secondaire dans une cellule dendritique se produit en fonction de la disponibilité du carbone (Fig. VII.7).



**Fig. VII.7** Précipitation secondaire dans une microstructure de l'alliage « U » vieillie à  $950^\circ\text{C}$  durant 100 h.

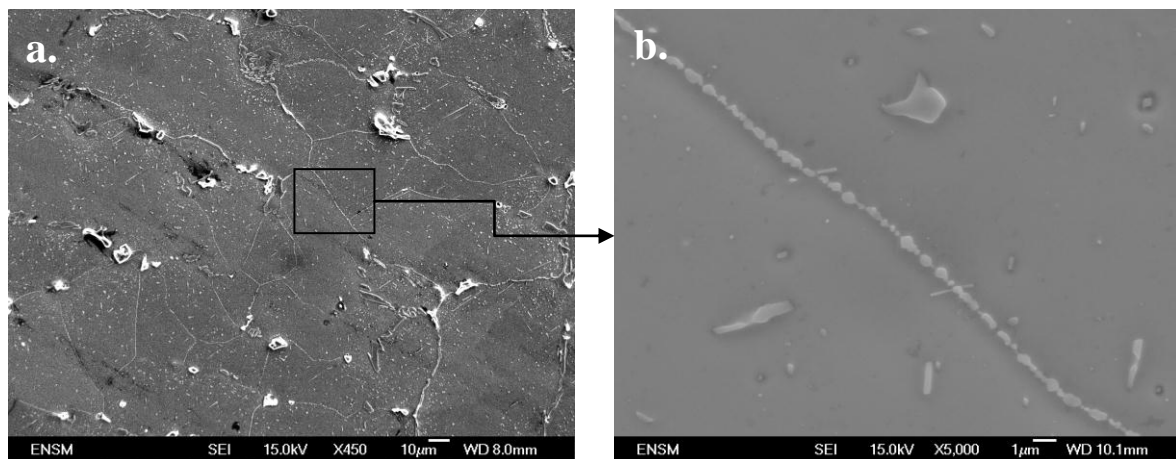
*Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.*

D'autre part, le carbone n'est pas le seul élément limitant la précipitation secondaire. Due au gradient de la teneur en chrome à travers la cellule, nous observons des zones dénudées de précipités à proximité immédiate d'anciens carbures primaires. Cette caractéristique ne montre pas de différences notables entre les deux alliages.



L'hétérogénéité de la précipitation secondaire dépend également des sites de germination. En étudiant au MET de nombreux états microstructuraux de l'alliage « C », nous avons observé que le carbure  $M_{23}C_6$  précipite en majorité de manière homogène tandis que la germination du NbC s'effectue sur des lignes de dislocations. La précipitation secondaire dans l'alliage « U » n'a pas été étudiée au MET. Cependant, à l'échelle du MEB, nous avons observé un autre mode de précipitation du  $M_{23}C_6$  dans l'alliage « U », qui n'est que très rarement observé dans les états vieillis de l'alliage « C ».

Comme nous l'avons constaté précédemment, dans la microstructure initiale de l'alliage « U », il existe de nombreuses interfaces interdendritiques libres de précipitation primaire (Fig. VII.6 b.). En effet, lors d'un vieillissement, ces défauts cristallins caractérisés par une énergie élevée, deviennent des sites de germination privilégiés pour la précipitation secondaire du  $M_{23}C_6$ . La Fig. VII.8 a. montre un exemple d'une telle précipitation dans la microstructure de l'alliage « U » vieilli à  $950^{\circ}\text{C}$  pendant 100 h. Un détail de cette microstructure est présenté sur la Fig. VII.8 b. : nous y observons « une chaîne » de précipités. Notons que ce ne sont pas les mêmes chaînes que celles observées dans la microstructure de l'alliage « C » à l'échelle du MET : dans ces cas, il s'agissait des carbures  $M_{23}C_6$  d'environ 200 nm ayant précipité le long des dislocations (Fig. IV.41). Dans le cas présent, nous observons des chaînes de longueur de quelques dizaines de micromètres, qui, dans la zone présentée sur la Fig. VII.8 a. créent un réseau presque continu.



**Fig. VII.8** Microstructure de l'alliage « U » vieilli à  $950^{\circ}\text{C}$  durant 100 h : **a.** précipitation sous forme de chaînes sur des interfaces interdendritiques, **b.** détail de cette microstructure montrant une chaîne des précipités. *Imagerie MEB en contraste des électrons secondaires.*

Il n'est pas envisageable qu'une telle précipitation puisse être bénéfique en vue des propriétés mécaniques de l'alliage. Contrairement aux précipités primaires, une chaîne constituée de

plusieurs précipités ne pourra pas empêcher le glissement sur les joints de grains. Pour des raisons énergétiques, cette précipitation précède la précipitation dans le volume de grains et, en consommant le carbone, elle limite la précipitation homogène dans la matrice.

La maîtrise des paramètres de la coulée consiste donc non pas seulement à assurer une structure souhaitée de grains mais également à proposer de bonnes conditions pour l'optimisation du processus de la précipitation secondaire.

### ***VII.3 Proposition d'une optimisation microstructurale des alliages HP***

Les alliages de type HP sont caractérisés par une microstructure très complexe. Tout d'abord, elle résulte de leur composition chimique, composée de plusieurs éléments permettant la présence de nombreuses phases dans le système. Ensuite, le processus de fabrication des tubes est à l'origine d'une hétérogénéité de la microstructure coulée. Enfin, cette dernière évolue en conditions de service. En effet, les paramètres microstructuraux à différentes échelles influencent le comportement des alliages en service.

Nous avons comparé quelques caractéristiques des alliages « C » et « U » dans le souci d'une meilleure compréhension des différences de leur comportement en fluage. En ce qui concerne leur composition chimique, nous avons montré que celle de l'alliage « C » limite considérablement le risque d'apparition de la phase G qui n'est pas stable qu'en dessous de 656°C selon un calcul d'équilibre thermodynamique. De plus, cette composition chimique permet d'élargir la stabilité du carbure  $M_7C_3$  vers des températures plus basses. Finalement, les calculs de la solidification et de fractions massiques des phases à l'état d'équilibre prévoient une quantité du NbC secondaire plus importante dans le cas de la composition chimique de l'alliage « C ». En ce qui concerne les paramètres microstructuraux, la morphologie et la taille de grains dans la microstructure initiale de l'alliage « C » permettent de diminuer les effets du fluage diffusion. Le processus de la coulée centrifuge attribue à l'alliage « C » une fine précipitation primaire constituée de carbures de niobium et de chrome, majoritairement de type  $M_7C_3$ , uniformément repartis dans la matrice. En conditions de service, les carbures  $M_7C_3$  deviennent la source de carbone, conduisant à l'apparition d'une précipitation secondaire. Cette précipitation se produit de manière homogène ou hétérogène sur des défauts cristallins tels que les lignes de dislocations. En conclusion, la microstructure initiale de l'alliage « C » étant optimale, nous nous sommes intéressés à la cinétique de la précipitation secondaire qui se produit dans cet alliage en conditions proches de service.

Durant cette étude, nous avons analysé des états microstructuraux de l'alliage « C » ayant subi des vieillissements dans la gamme de températures allant de 700 à 1040°C. Ceci

nous a permis d'étudier la cinétique de précipitation secondaire dans les températures que les tubes de reformage subissent en service. Nous avons constaté qu'à 980°C, de la compétition entre la germination et la croissance résulte une faible densité de précipités qui par conséquent atteignent des tailles importantes. De plus, à 980°C, la coalescence du  $M_{23}C_6$  intervient entre 200 et 1000 h de vieillissement, donc après des périodes très courtes compte tenu de la durée de vie escomptée de tubes. Une optimisation utile du point de vue de la résistance au fluage devrait conduire à un affinement des précipités secondaires. Une telle modification consisterait à créer une précipitation fine et homogène qui constituerait une barrière efficace au mouvement des dislocations et qui de même, renforcerait le matériau en fluage. Il est possible de maîtriser le processus de précipitation secondaire d'un alliage par le biais d'un traitement thermique. La démarche classique consiste à réaliser la précipitation à une température basse à laquelle le nombre de germes stables augmente, le coefficient de diffusion diminue et le taux volumique de phase précipité devient plus important : il en résulte une précipitation affinée. Dans le cas des alliages HP, une difficulté supplémentaire vient des conditions de leur service. Les tubes de reformage subissent des températures élevées pendant des périodes longues. En effet, l'objectif majeur de l'optimisation de précipitation secondaire consiste à retarder sa coalescence.

Dans cette optique, nous avons proposé un prétraitement permettant de conditionner l'état de microstructure du tube avant son entrée en service. Dans le Chapitre V, nous avons montré qu'un prétraitement à 700 ou 750°C mène à un affinement de la précipitation du  $M_{23}C_6$ . De plus, il facilite la précipitation du NbC de taille nanométrique sur des lignes de dislocations. Ce double effet paraît potentiellement bénéfique pour deux raisons. Premièrement, le retard de la coalescence des carbures  $M_{23}C_6$  augmente la durée de vie du matériau. Deuxièmement, la précipitation du NbC ancré sur des lignes de dislocations, étant connu pour sa résistance à la coalescence, bloque le mouvement de ces dernières et, de même, procure à l'alliage un renforcement structural.

L'efficacité des deux prétraitements proposés, 750°C/100 h et 700°C/ 200 h, a été vérifiée par une série d'essais de fluage : toutes les éprouvettes prétraités selon nos préconisations montrent une augmentation de la durée de vie. Par exemple, l'essai réalisé à 950°C sous une contrainte de 45 MPa montre une augmentation du temps à rupture des éprouvettes ayant subi le prétraitement à 700 ou 750°C de 17 et 58% relatif respectivement. Evidemment, ces essais n'ont été réalisés qu'en conditions accélérées, sous sollicitation mécanique dépassant le niveau des contraintes en conditions réelles : des essais en conditions plus proches de celles-ci sont indispensables pour une pleine évaluation de l'efficacité de la

démarche proposée. Par ailleurs, il est pour nous une source d'une grande satisfaction le fait que notre partenaire industriel ait décidé l'application de la procédure de prétraitement que nous avons proposé, en unité de production, sur des tubes neufs, en alliage de composition chimique de celle de l'alliage « C ». Ce test a été démarré à l'automne 2012.

Enfin, nous avons montré l'utilité du logiciel PRISMA à retrouver les principales caractéristiques de la précipitation secondaire telles que la cinétique relative et la compétition entre les deux carbures et la stabilité du NbC. Cette démarche permet de définir les conditions optimales de prétraitement pour des compositions chimiques légèrement différentes.



## Conclusions et perspectives

L'étude présente a été consacrée à la compréhension de l'évolution microstructurale d'un alliage de type HP dénommé « C » (Air Liquide) au cours de son vieillissement. L'objectif du travail consistait en la définition des paramètres microstructuraux influençant le comportement mécanique en fluage de l'alliage et en l'optimisation de sa microstructure. Cet alliage, obtenu par coulée centrifuge, présente une macrostructure de grains permettant d'affaiblir les effets du fluage diffusion. Notre travail s'intéressait principalement à sa microstructure plus fine, en particulier à l'échelle de la précipitation secondaire.

Une solidification rapide des tubes lors de la coulée centrifuge conditionne l'évolution de leur microstructure durant le service. En conditions de travail des tubes, leur microstructure subit des transformations de phases qui l'approchent de son état d'équilibre. Dans un premier temps, il s'agit de la transformation, des carbures primaires  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ . Durant cette transformation le carbone est libéré. Il en résulte une précipitation secondaire des carbures de type  $M_{23}C_6$  et NbC. La coalescence du  $M_{23}C_6$  survient, une fois que sa précipitation est achevée.

Nous avons étudié l'influence de la température et du temps sur la cinétique de précipitation secondaire s'effectuant en conditions de températures élevées sans sollicitation mécanique. Dans tous les cas analysés, la présence de deux carbures secondaires,  $M_{23}C_6$  et NbC, a été constatée. Une caractérisation fine de cette précipitation a été réalisée par le biais de la microscopie électronique (MEB et MET), de l'analyse chimique locale (EDX) et de la diffraction des rayons X. Notamment, notre étude nous a permis de constater l'importance de la précipitation du NbC sur les lignes des dislocations, se produisant à des températures basses (autour de 750°C).

Nous avons mis en évidence une grande sensibilité des microstructures à la température de recuit. Pour un même temps de recuit, la taille moyenne des précipités  $M_{23}C_6$  double et leur nombre baisse considérablement en passant de 750 à 980°C. Cela résulte d'une difficulté de germination à 980°C, une température proche de celle de service. En ce qui concerne le NbC, si sa taille reste fine (30-60 nm) dans toute la gamme de températures étudiées, sa précipitation devient plus rare à 980°C.

Une fine précipitation secondaire procure au matériau un effet durcissant qui conduit à une augmentation de la résistance au fluage. La coalescence des précipités mène à la perte de leurs propriétés renforçantes. Finalement, elle conduit à la ruine du matériau. De ce fait, une

optimisation microstructurale consisterait à affiner la précipitation secondaire en la rendant plus résistante à la coalescence.

A 980°C, la germination du  $M_{23}C_6$  est difficile et sa croissance intense. Un abaissement de la température de recuit facilite la germination en rendant l'enthalpie libre de réaction plus importante. D'autre part, à une température plus basse, des sites de germination hétérogène deviennent actifs. C'est en partant de ces constats que nous proposons d'effectuer un prétraitement de l'alliage avant son entrée en service. Il s'agit de créer des germes stables à une température plus basse par rapport à la température de service des tubes. Une étude comparative des états vieillis à 980°C durant 1000 h met en évidence un nombre de précipités nettement supérieur dans les microstructures ayant subi un prétraitement à 700 ou 750°C. De ce fait, un prétraitement procure un affinement des phases précipitées et, de même, retarde les effets de la coalescence.

Le logiciel PRISMA nous a permis de modéliser la cinétique de précipitation secondaire des carbures  $M_{23}C_6$  et NbC à 750 et 980°C pour la composition chimique de l'alliage « C ». Les résultats des simulations ont été confrontés à nos mesures expérimentales du rayon moyen des précipités en fonction du temps à deux températures considérées. Mis à part la coalescence des précipités à 980°C survenant selon les simulations trop rapidement, un bon accord avec nos observations microstructurales a été obtenu. Le couplage de la modélisation avec l'étude expérimentale nous a ouvert l'accès à des valeurs d'énergie d'interface matrice/précipité pour les deux carbures en question. Les valeurs estimées de l'énergie d'interface valent à 750°C :  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.34 \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}=0.26 \text{ J/m}^2$  et à 980°C :  $\gamma_{M_{23}C_6/\gamma}=0.25 \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{NbC/\gamma}=0.22 \text{ J/m}^2$ . Ces valeurs, restant relativement basses, indiquent une semi-cohérence des carbures avec la matrice. La dépendance de l'énergie d'interface des carbures avec la température peut être liée à un changement de leur composition chimique entre 750 et 980°C, prévu par le calcul thermodynamique.

En ce qui concerne l'évaluation des alliages HP en termes de comportement en fluage, nous avons montré l'importance de plusieurs éléments microstructuraux. A l'échelle macroscopique, la taille de grains, qui traduit la fraction de joints, limite ou renforce les effets du fluage diffusion. Un réseau presque continu de fins carbures primaires empêche le glissement aux joints de grains. Une fine précipitation secondaire agit comme une barrière efficace au mouvement des dislocations. Pour qu'elle puisse se produire dans la matrice durant le service des tubes, un apport de carbone est nécessaire. De ce fait, le type des carbures primaires de chrome dans la microstructure initiale constitue un critère important pour l'évaluation de l'alliage, la transformation du  $M_7C_3$  en  $M_{23}C_6$  étant la source

indispensable de carbone pour la précipitation secondaire. Dans la microstructure initiale des alliages HP, la vitesse de refroidissement lors de la coulée influence la nature de ces carbures. Il s'en suit que cette caractéristique ne dépend que des paramètres technologiques à l'étape de fabrication des tubes.

Ce travail ouvre plusieurs perspectives intéressantes. L'applicabilité de notre procédure d'optimisation microstructurale devrait être testée pour des compositions chimiques d'alliages HP différentes. Dans cette optique, une modélisation de la cinétique de précipitation via PRISMA avec les valeurs d'énergies d'interface, déterminées dans l'étude présente, permettrait de trouver des conditions de prétraitements conduisant à une optimisation de la microstructure.

Une compréhension de l'effet de prétraitement à long terme nécessiterait d'étudier son influence sur la coalescence des phases survenant au-delà de 1000 h de vieillissement. D'une part, cette évaluation pourrait consister en une analyse expérimentale des états vieillis durant des périodes beaucoup plus longues. D'autre part, une simulation de la cinétique de précipitation dans les conditions d'un traitement thermique étagé (prétraitement à basse température et service à 980°C) permettrait de traiter la coalescence des phases secondaires.

Une meilleure évaluation des effets des prétraitements consisterait à réaliser des essais de fluage dans les conditions plus proches de celles de service des tubes, notamment sous des contraintes plus basses. De tels tests seront réalisés prochainement.





## Références bibliographiques

- [Alm03] L. H. de Almeida, A. Freitas Ribeiro, I. Le May, *Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes* Materials Characterization, 49, 219-229, (2003)
- [Alv10] A. Alvino, D. Lega, F. Giacobbe, V. Mazzocchi, A. Rinaldi, *Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions* Engineering Failure Analysis 17, 1526-1541, (2010)
- [App] B. Appolaire : <http://www.scribd.com/doc/76724707/5-Germination-r>
- [Ayd92] I. Aydin : *Ausscheidungsverhalten einiger hitzebeständiger, Chromhaltiger Gußlegierungen auf Eisen- und Nickelbasis* (cite dans « Atlas of Microstructures » E. Berghof-Hasselbacher, P. Gawenda, M. Schorr, M. Schutze, J. J. Hoffinan)
- [Bab95] S. S. Babu, H. K. D. H. Bhadeshia: *Diffusion of carbon in substitutionally alloyed austenite*, Journal of materials science letters 14, 314-316 (1995)
- [Bal08] A. Baltusnikas, R. Levinskas, I. Lukosiute: *Analysis of heat resistant steel state by changes of lattices parameters of carbides phases*, Materials Science 14, 210-214 (2008)
- [Bar91] G. D. Barbabela, L. H. de Almeida, T. L. de Silveira, I. Le May, *Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel* Materials Characterization 26, 193-197, (1991)
- [Bec67] F. R. Beckitt, B. R. Clark, *The shape and mechanism of formation of  $M_{23}C_6$  carbide in austenite* Acta Metallurgica 15, 113-129, (1967)
- [Bén84] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale* Masson, 304 (1984)
- [Buc12] K. G. Buchanan, M. V. Kral, *Crystallography and Morphology of Niobium Carbide in As-Cast HP-Niobium Reformer Tubes* Metallurgical and Materials Transactions A 43A, 1760-1769, (2012)
- [Bue13] L. Bueno, *Hot tensile and creep tests on three tubes of HP+Nb centricast alloy. Rapport technique* STM Brésil (2013)
- [Che04] Q. Z. Chen, C. W. Thomas, D. M. Knowles, *Characterisation of 20Cr32Ni1Nb alloys in as cast and Ex-Service conditions by SEM, TEM and EDX* Materials Science and Engineering A 374, 398-408 (2004)

- [Che08] Q. Chen, J. Jeppsson, J. Agren : *Analytical treatment of diffusion during precipitate growth in multicomponent systems*, Acta Materialia 56, 1890-1896 (2008)
- [Don06] A. M. Donald : *Cristalline solids* <http://www.bss.phy.cam.ac.uk/~amd3/teaching>
- [Eco87] R. C. Ecob, R. C. Lobb, V. L. Kohler, *The formation of G-phase in 20/25 Nb stainless steel AGR fuel cladding alloy and its effect on creep properties* Journal of Materials Science 22, 2867-2880 (1987)
- [Fuj01] N. Fujita and H. K. D. H. Bhadeshia, *Modelling precipitation of niobium carbide in austenite: multicomponent diffusion, capillarity, and coarsening*, Materials Science and Technology 17, 403-408 (2001)
- [Gar11] M. Garbiak, W. Jasinski, B. Piekarski, *Materials for reformer furnace tubes; History of evolution* Archives of foundry engineering 11, 47-52 (2011)
- [Gin01] T. J. Ginter, P. K. Chaudhury, F. A. Mohamed: *An investigation of Harper – Dorn creep at large strains*, Acta Materialia 49, 263 -272 (2001)
- [Gir12] F. Giroudière, A. Le Gall, *Production des gaz de synthèse par vaporeformage* Techniques de l'ingénieur (2012)
- [Geg12] J. Gegner, A. A. Vasilyev, P. J. Wimbrandt, M. Kaffenberger: *Alloy dependence of the diffusion coefficient of carbon in austenite and analysis of carburization profiles in case hardening of steels*, Proc. 7th Int. Conf. on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies (MMT) 1, 261–287 (2006)
- [Gon99] J.-M. Gong, S.-T. Tu, K.-B. Yoon, *Damage assessment and maintenance strategy of hydrogen reformer furnace tubes* Engineering Failure Analysis 6, 143-153 (1999)
- [Gus02] A. Gustafson, M. Hattestrand, *Coarsening of precipitates in an advanced creep resistant 9% chromium steel – quantitative microscopy and simulations* Materials Science and Engineering A333, 279-286 (2002)
- [Ha12] V. The Ha, W. Sang Jung: *Creep behaviour and microstructure evolution at 750°C in a new precipitation-strengthened heat-resistant austenitic stainless steel*, Materials Science & Engineering A 558, 103-111 (2012)
- [Iba93] R. A. P. Ibanez, G. D. De Almeida Soares, L. H. de Almeida, I. Le May *Effects of Si content on the microstructure of modified HP austenitic steels* Materials Characterization 30, 243-249 (1993)
- [Joo07] O. Joos, R. Molins, J. Furtado, S. Wastiaux, *The effect of temperature on the microstructural stability of an HP40 alloy* NACE International (2007)

- [Kaj01] S. Kajiwara, D. Liu, T. Kikuchi, N. Shinya: *Remarkable improvement of shape memory effect in Fe-Mn-Si based shape memory alloys by producing NbC precipitates*, Scripta Materialia 44, 2809-2814 (2001)
- [Kal71] D. F. Kalinovich, I. I. Kovenskii, M. D. Smolin: *The state of carbon in austenite containing 0.4 and 0.6 wt. % C*, Soviet Physics Journal 14, 1256-1258 (1971)
- [Kas04] M. E. Kassner, M. T. Pérez Prado: *Fundamentals of creep in metals and alloys* Elsevier (2004)
- [Kay02] A. Kaya: *Microstructure of HK40 alloy after high-temperature service in oxidizing/carburizing environment. Carburization and carbide transformations*, Materials Characterization 49, 23– 34 (2002)
- [Ken03] E. A. Kenik, P. J. Maziasz, R. W. Swindeman, J. Cervenka, D. May: *Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term aging* Scripta Materialia 49, 117-122 (2003)
- [Kir02] R. Kirchcheiner, P. Woelpert: *Niobium in centrifugally cast tubes for petrochemical applications*, International Symposium of Niobium (2002) 1041-1054.
- [Lai04] J. Laigo: *La phase G dans les alliages Fe-Ni-C. Revue bibliographique, Communication privé* (2004)
- [Lai07] J. Laigo, F. Tancret, R. Le Gali, F. Christien, J. Furtado, *The influence of phase transformations on creep resistance in Fe-Ni-Cr alloys for reformer tube applications* Proceedings of CREEP (2007)
- [Lai08] J. Laigo, F. Christien, R. Le Gall, F. Tancret, J. Furtado, *SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD characterization of carbides in HP type heat resistant alloys* Materials Characterization 59, 1580-1586 (2008)
- [Lan00] T. G. Langdon, *Identifying creep mechanisms at low stresses* Materials Science and Engineering A283, 266–273 (2000)
- [Mar80] J. W. Martin, *Micromechanisms in particle hardened alloys* Cambridge Solid State Science Series, p. 12, (1980)
- [May95] I. Le May, T. L. da Silveira, C. H; Vianna, *Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes* International Journal of Pressure Vessels and Piping 66, 233-241, (1995)
- [Moh07] F. A. Mohamed: *Harper – Dorn creep: Controversy, requirements, and origin*, Materials Science and Engineering A 463, (2007), 177 – 184
- [Mur06] G. Muralidharan, V. K. Sikka, R. I. Pankiw : *Development of Stronger and more Reliable Cast Austenitic Stainless Steels (H-Series) Based on Scientific Design Methodology*, CRADA Final Report (2006)

- [Nab04] F. R; N. Nabarro: *Do we have an acceptable model of power-law creep?*, Materials Science and Engineering A 387, 659 – 664 (2004)
- [Nun06] F. C. Nunes, J. Dille, J.-L. Delplancke, L. H. de Almeida, *Yttrium addition to heat-resistant cast stainless steel* Scripta Materialia 54, 1553-1556 (2006)
- [Nun07] F. C. Nunes, L. H. de Almeida, J. Dille, J.-L. Delplancke, I. Le May, *Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels* Materials Characterization 58, 132-142 (2007)
- [Owe96] D. M. Owen, T. G. Langdon: *Low stress creep behavior : an examination of Nabarro-Herring and Harper-Dorn creep*, Materials Science and Engineering A 216, 20-29 (1996)
- [Pen10] B. Penga, H. Zhanga, J. Hong, J. Gaob, H. Zhanga, J. Li, Q.Wang : *The evolution of precipitates of 22Cr–25Ni–Mo–Nb–N heat-resistant austenitic steel in long-term creep*, Materials Science and Engineering A 527, 4424–4430 (2010)
- [Pen11] B. Penga, H. Zhanga, J. Hongb, J. Gaob, H. Zhanga, Q. Wanga, J. Li: *The effect of  $M_{23}C_6$  on the high-temperature tensile strength of two austenitic heat-resistant steels: 22Cr–25Ni–Mo–Nb–N and 25Cr–20Ni–Nb–N*, Materials Science and Engineering A 528, 3625–3629 (2011)
- [Per08] M. Perez, M. Dumont, D. Acevedo-Reyes, *Implementation of classical nucleation and growth theories or precipitation* Acta Materialia 56, 2119–2132 (2008)
- [Pie01] B. Piekarski, *Effect of Nb and Ti additions on microstructure, and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels* Materials Characterization 47, 181-186 (2001)
- [Por09] D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Y. Sherif, *Phase Transformations in metals and alloys* CRC Press, (2009)
- [Pra10] O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, C. Carrasco, A. R. Kaysser-Pyzalla, *Investigations on coarsening of MX and M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> precipitates in 12% Cr creep resistant steels assisted by computational thermodynamics*, Materials Science and Engineering A527, 5976-5983 (2010)
- [Pri12] <http://www.thermocalc.com/TC-PRISMA-Users-Guide-and-Examples-2.pdf>
- [Qil88] Y. Qilong, L. Yongfu, S. Zhenbao, W. Baorong: *Theoretical calculation of specific interfacial energy of semicoherent interface between microalloy carbonitrides and austenite*, Acta Metallurgica 2, 153-156 (1989)

- [Rai02] W. M. Rainforth, M. P. Black, R. L. Higginson, E. J. Pamiere, C. M. Sellars, I. Prabst, P. Warbichler, F. Hofer, *Precipitation of NbC in a model austenitic steel*, Acta Materialia 50, 735-747 (2002)
- [Rat04] S. Ratanamahasukul, G. Lothongkum, P. Wangyao, *Effects of aging conditions on microstructure and mechanical properties in iron-based alloy* Journal of Metals, Materials and Minerals 14, 39-48 (2004)
- [Rib02] A. F. Ribeiro, R. M. T. Borges, L. H. Almeida, *Phase transformation in heat resistant steels observed by STEM. (NbTi)C-NiNbSi (G phase)* Acta Microscopica 1, 59-63 (2002)
- [Rib03] *Microstructural modifications induced by hydrogen in a heat resistant steel type HP-45 with Nb and Ti additions* Journal of Alloys and Compounds 356-357, 693-696 (2003)
- [Rod00] J. Rodriguez, S. Haro, A. Velasco, R. Colas: *A metallographic study of aging in a cast heat-resisting alloy*, Materials Characterization 45, 25-32 (2000)
- [Sah02] H. Sahlaoui, H. Sidhom, J. Philibert : *Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni-Cr-Fe alloys*, Acta Materialia 50, 1383-1392 (2002)
- [Sas97] B. Sasmal, *Mechanism of the formation of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> plates around undissolved NbC particles in a stabilized austenitic stainless steel* Journal of Materials Science 32, 5439-5444 (1997)
- [Sas99] B. Sasmal, *Mechanism of the formation of lamellar M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> at and near twin boundaries in austenitic stainless steels* Metallurgical and Materials Transactions A 30, 2791-2801 (1999)
- [Sch09] Schmidt and Clemens, *Centralloy® G 4852 Micro R Material Data Sheet* (2009)
- [Shi08] S. Shi, J. C. Lippold, *Microstructure evolution during service exposure of two cast heat-resisting stainless steels – HP-Nb modified and 20-32Nb* Materials Characterization 59, 1029-1040 (2008)
- [Shi10] J.-H. Shim, E. Kozeschnik, W.-S. Jung, S.-Ch. Le, D.-I. Kim, J.-Y. Suh, Y.-S. Lee, Y. W. Cho, *Numerical simulation of long-term precipitate evolution in austenitic heat-resistant steels*, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 34, 105-112 (2010)
- [Sin74] L. K. Singhal, *Effect of the nature of imperfections on the precipitation of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbide in austenitic steels* Metallurgical Transactions 2, 1267-1271 (1971)
- [Soa92] G. D. de Almeida Soares, L. H. de Almeida, T. L. da Silveira, I. Le May, *Niobium Additions in HP Heat-Resistant Cast Stainless Steels* Materials Characterization, 29, 387-396 (1992)
- [Sou] <http://thomas-sourmail.net/stainless/>

- [Sou01] T. Sourmail, *Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels* Materials Science and Technology 17, 1-14 (2001)
- [Sou05] T. Sourmail, H. K. D. H. Bhadeshia, *Microstructural evolution in two variants of NF709 at 1023 and 1073K* Metallurgical And Materials Transactions A 36, 23-34 (2005)
- [Ste04] Steel casting handbook, Supplement 8 High alloy data sheets. Corrosion series, Steel Founders' Society of America (2004)
- [Swa08] J. Swaminathan, K. Guguloth, M. Gunjan, P. Roy, R. Ghosh, *Failure analysis and remaining life assessment of service exposed primary reformer heater tubes* Engineering Failure Analysis 15, 311-331, (2008)
- [Tc13] [http://www.thermocalc.com/res/Manuals/Thermo-Calc\\_UsersGuide.pdf](http://www.thermocalc.com/res/Manuals/Thermo-Calc_UsersGuide.pdf)
- [Ter80] N. Terao, B. Sasmal, *Precipitation of M23C6 type carbide on twin boundaries in austenitic stainless steels* Metallography 13, 117-133 (1980)
- [Tig08] D. Tigreat, *Rapport d'étude : Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés* (2008)
- [Tod09] Y. Toda and F. Abe: *Prediction of Precipitation Sequences within Grains in 18Cr–8Ni Austenitic Steel by Using System Free Energy Method*, ISIJ International 49, 439-445 (2009)
- [Voi09] R. Voicu, J. Lacaze, E. Andrieu, D. Poquillon, J. Furtado, *Creep and tensile behaviour of austenitic Fe-Cr-Ni stainless steels* Materials Science and Engineering A510-511, 185-189 (2009)
- [Voicu09] R. Voicu, E. Andrieu, D. Poquillon, J. Furtado, J. Lacaze, *Microstructure evolution of HP40-Nb alloys during aging under air at 1000°C* Materials Characterization 60, 1020-1027 (2009)
- [Wag05] R. Wagner, R. Kampmann, P. W. Voorhees: *Homogeneous Second-Phase Precipitation*, Phase Transformations in Materials (2005)
- [Wan02] Y. J. Wang, H. S. Zurob, *The precipitation of NbC on dislocations in austenite*, Applied Physics A 74, 1213-1215 (2002)
- [Wen85] H. Wen-Tai, *Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels: Part2 Effects of Nb, Ti and Zr* Materials Science and Technology 1, 390-397 (1985)
- [Wil87] P. I. Williams, R. G. Faulkner: *Chemical volume diffusion coefficients for stainless steel corrosion studies*, Journal of Materials Science 22, 3537-3542 (1987)

[**Wil07**] B. Wilshire, M.T. Whittaker: *The Role of Grain-boundary Sliding in High-temperature Creep*, Acta Materialia 57, 4115 – 4124 (2007)

[**Wu00**] X. Q. Wu, H. M. Jing, Y. G. Zheng, Z. M. Yao, W. Ke, Z. Q. Hu, *The eutectic carbides and creep rupture strength of 25Cr20Ni heat-resistant steel tubes centrifugally cast with different solidification conditions* Materials Science and Engineering A293, 252-260 (2000)

[**Zen49**] C. Zener: *Theory of growth of spherical precipitates from solid solution*, Journal of applied physics 20, 950-953 (1949)

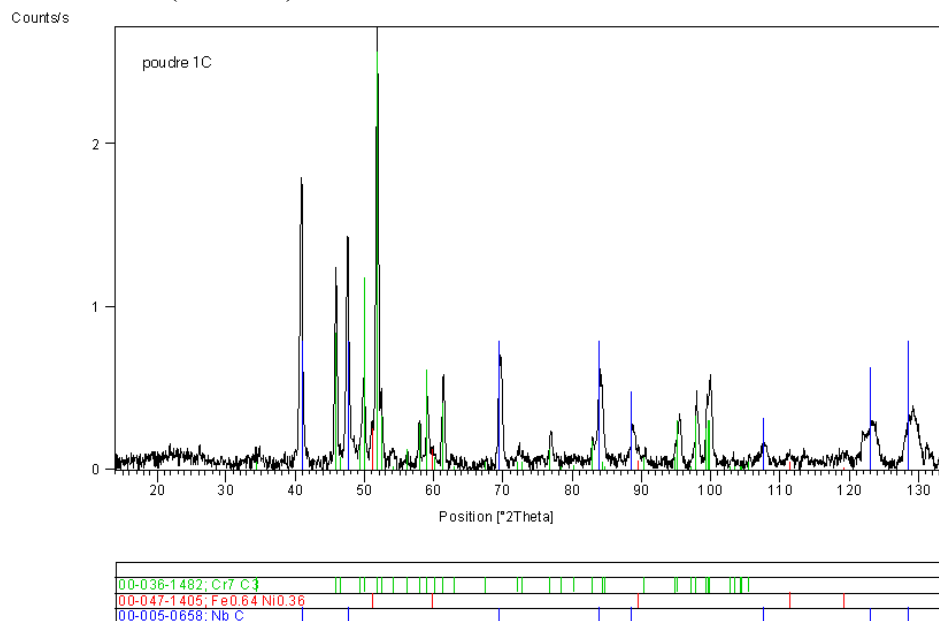




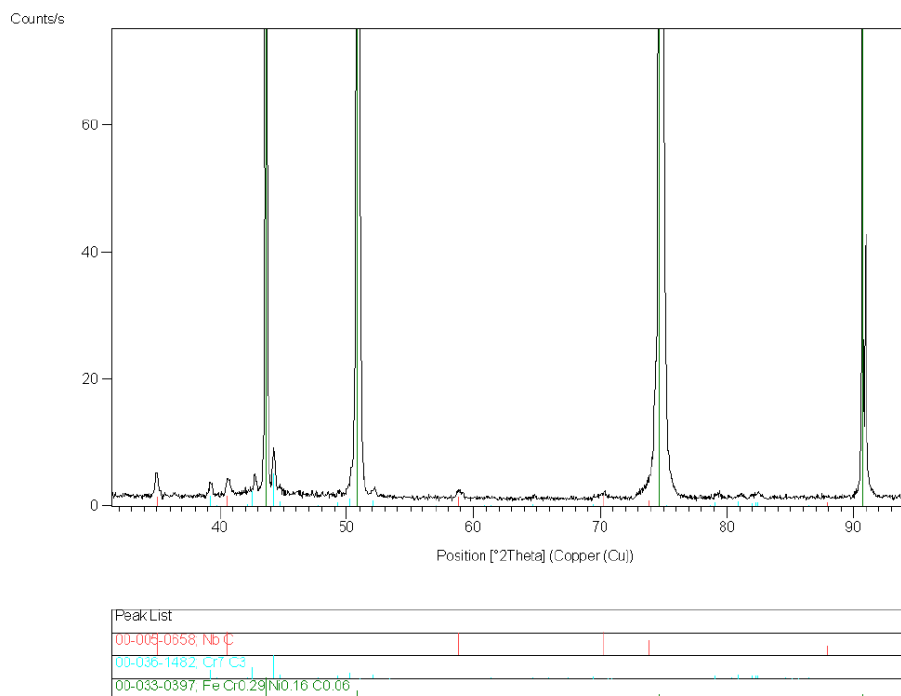
## Annexes

## Annexe 1 – Résultats de la diffraction des rayons X

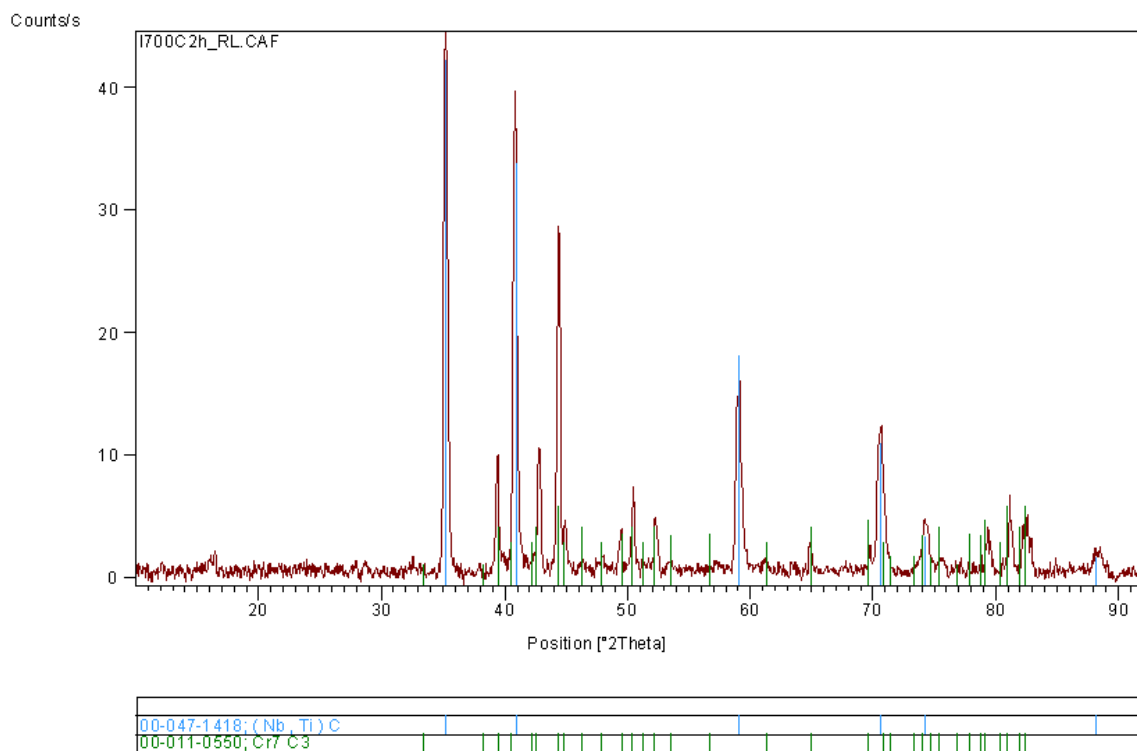
RL – refroidissement lent (dans l'air)



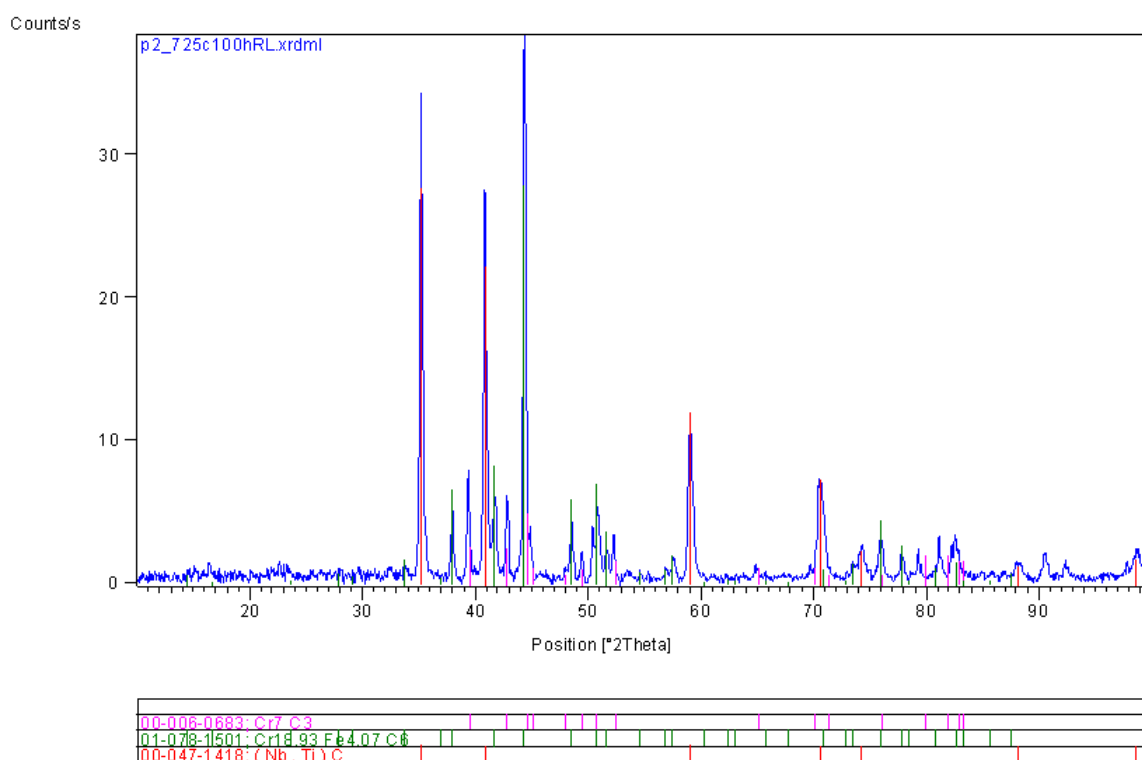
**Fig. A1.1** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », état coulé. Présence du  $M_7C_3$  et du NbC, traces de l'austénite.



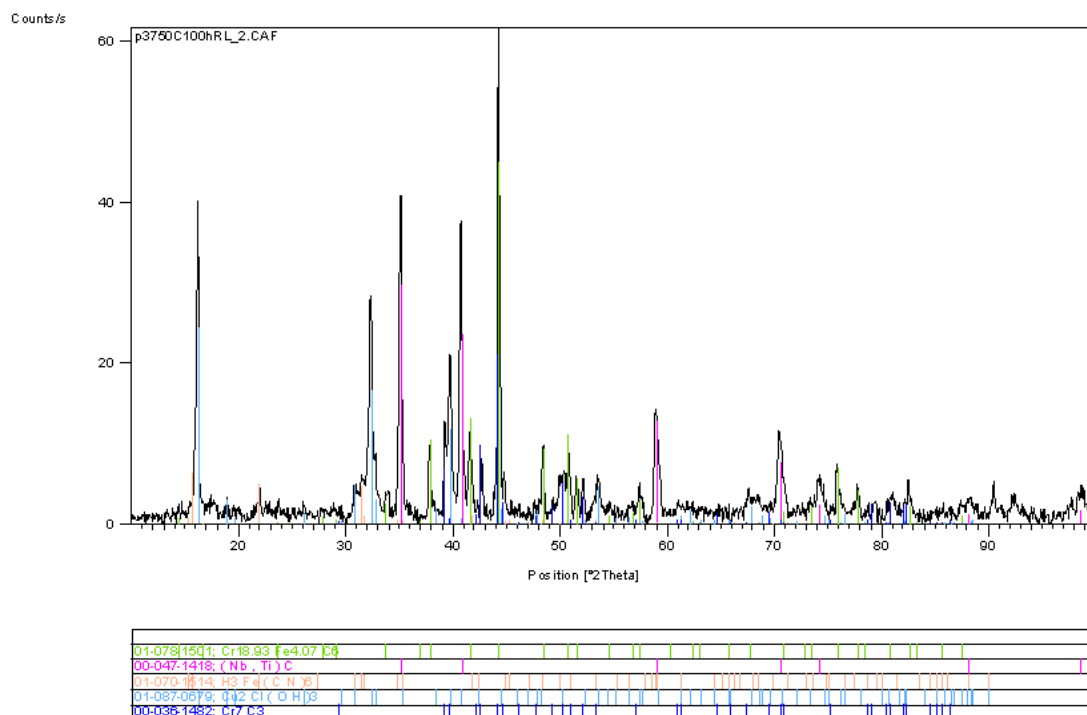
**Fig. A1.2** Diffraction des rayons X sur un échantillon massif. Alliage « U », état coulé. Présence de l'austénite, du  $Cr_7C_3$  et du NbC.



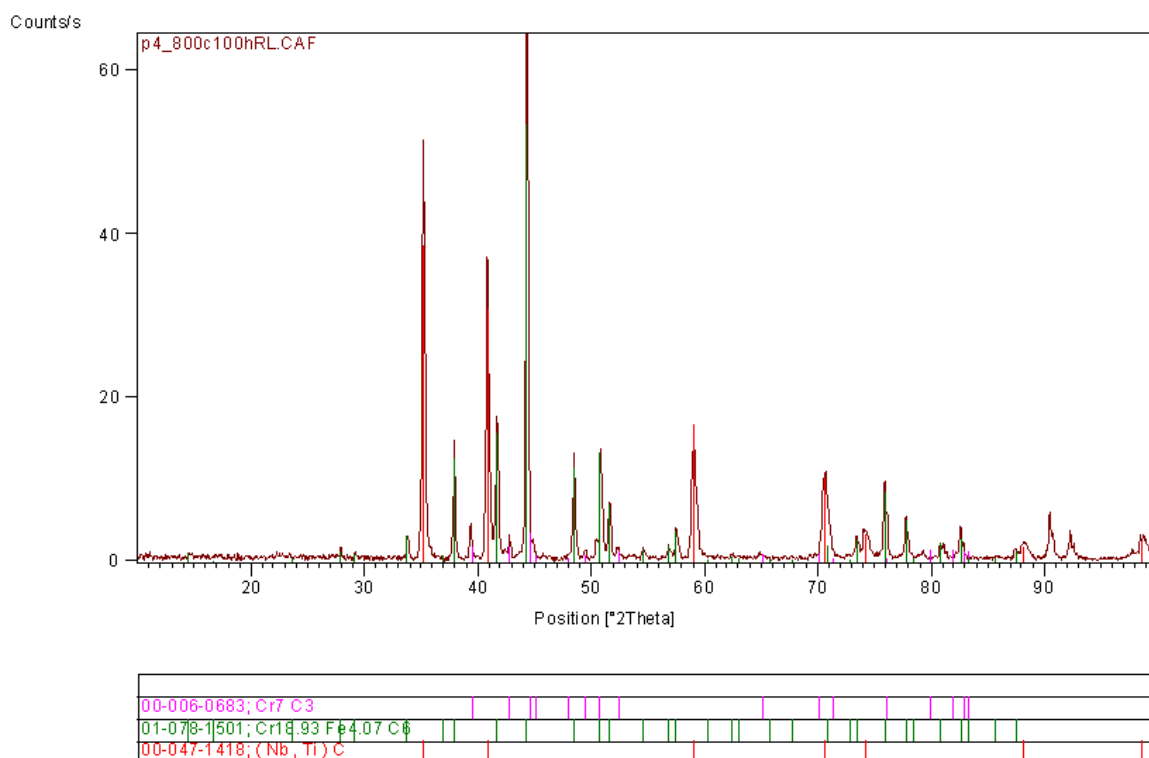
**Fig. A1.3** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 700°C/2 h RL. Présence  $Cr_7C_3$  et du  $(Nb,Ti)C$ .



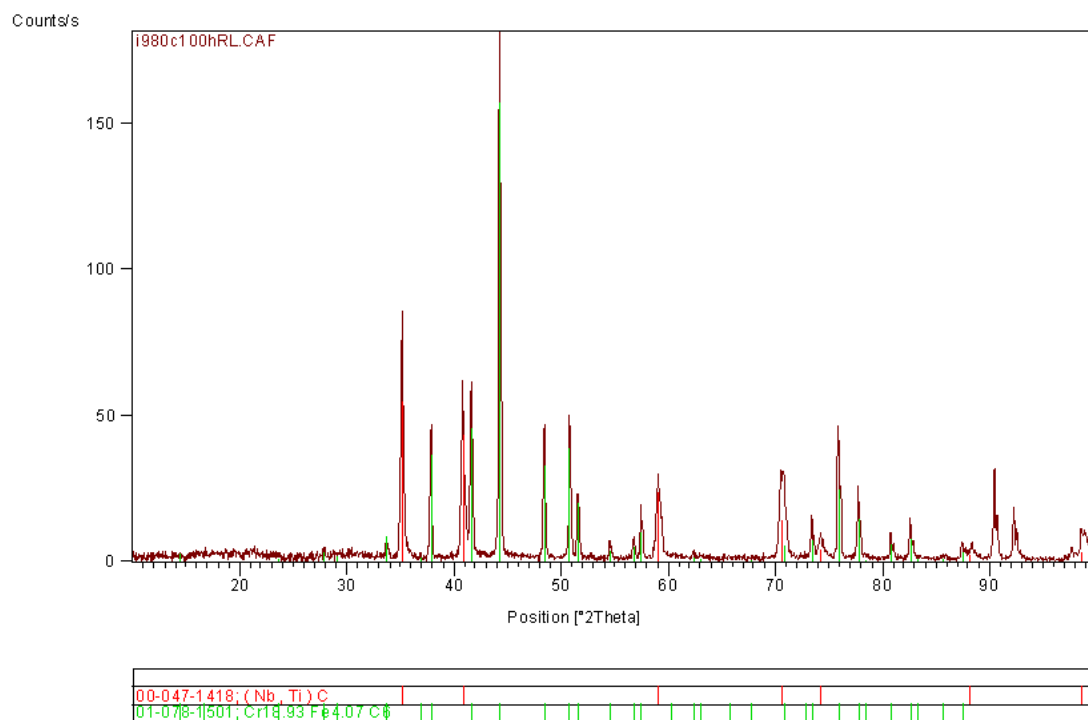
**Fig. A1.4** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 725°C/100 h RL. Présence  $Cr_7C_3$  et du  $(Nb,Ti)C$ , traces de l'austénite.



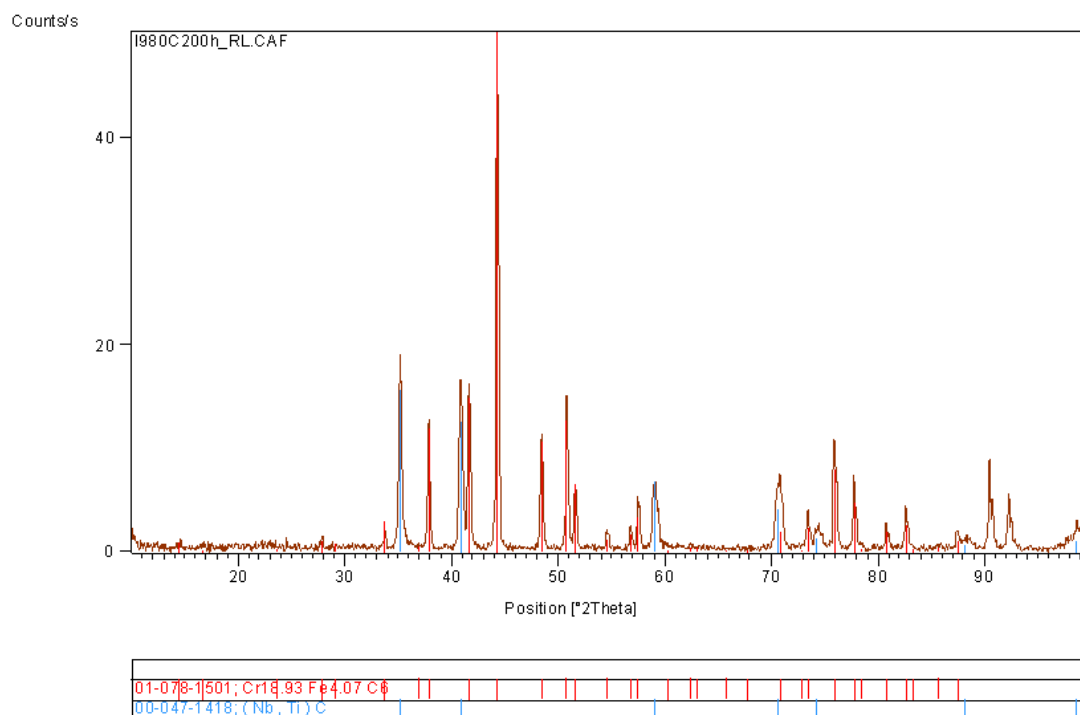
**Fig. A1.5** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 750°C/100 h RL. Présence du  $Cr_7C_3$ , du  $Cr_{18,93}Fe_{4,07}C_6$  et du  $(Nb,Ti)C$ .



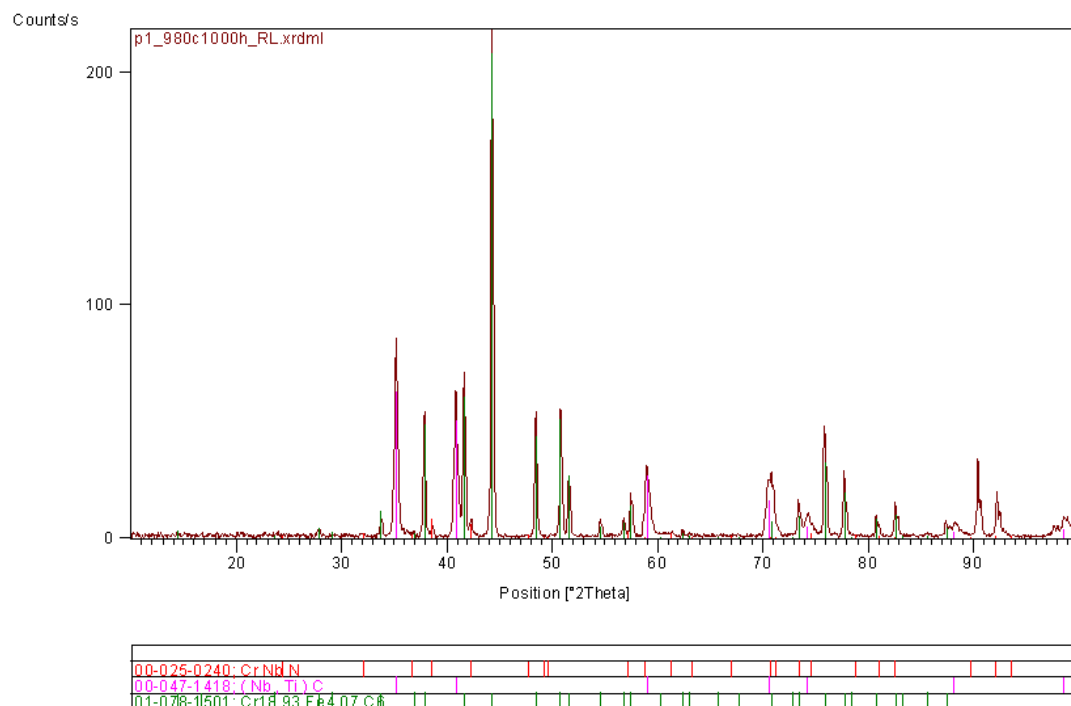
**Fig. A1.6** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 800°C/100 h RL. Présence du  $Cr_7C_3$ , du  $Cr_{18,93}Fe_{4,07}C_6$  et du  $(Nb,Ti)C$ .



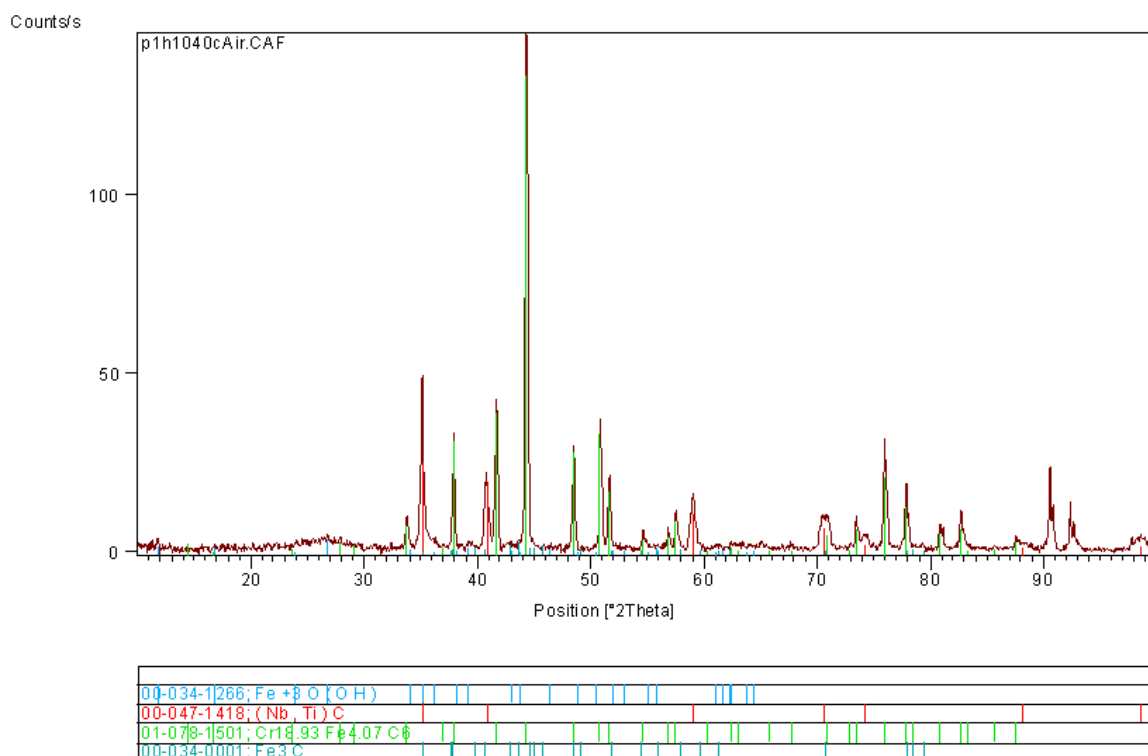
**Fig. A1.7** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 980°C/100 h RL. Présence du  $Cr_{18,93}Fe_{4,07}C_6$  et du  $(Nb,Ti)C$ .



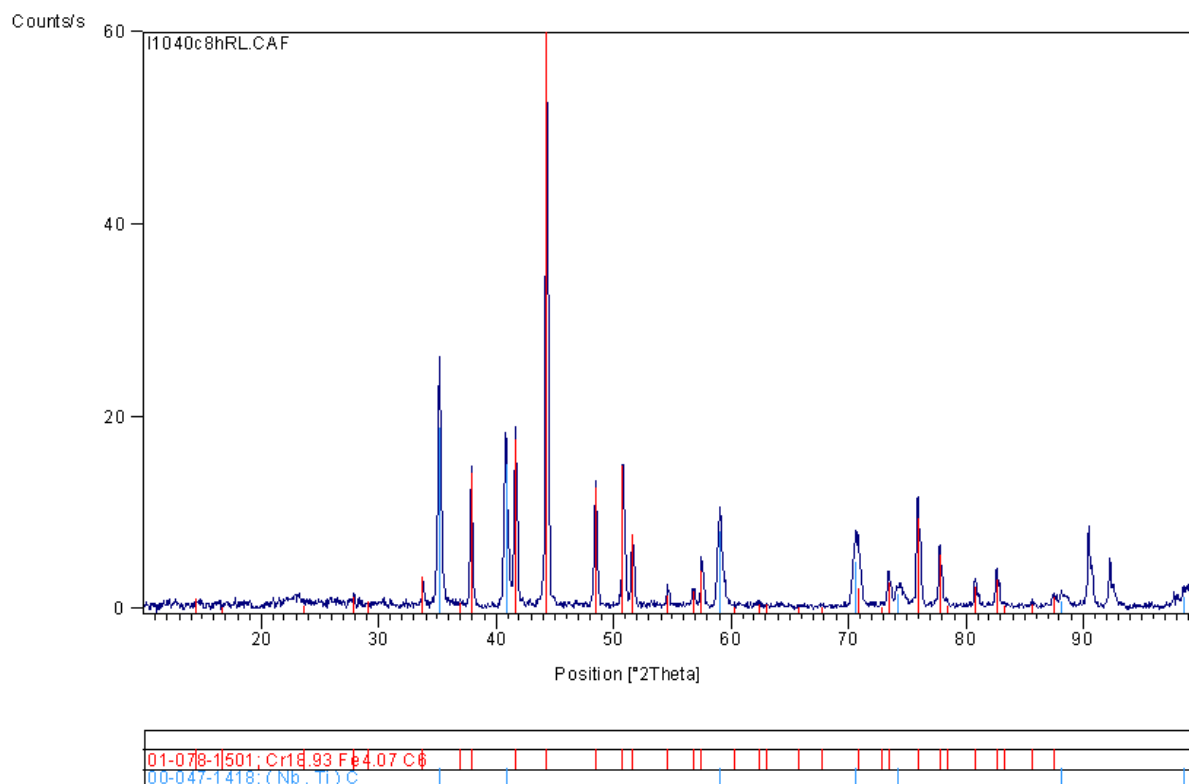
**Fig. A1.8** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 980°C/200 h RL. Présence du  $Cr_{18,93}Fe_{4,07}C_6$  et du  $(Nb,Ti)C$ .



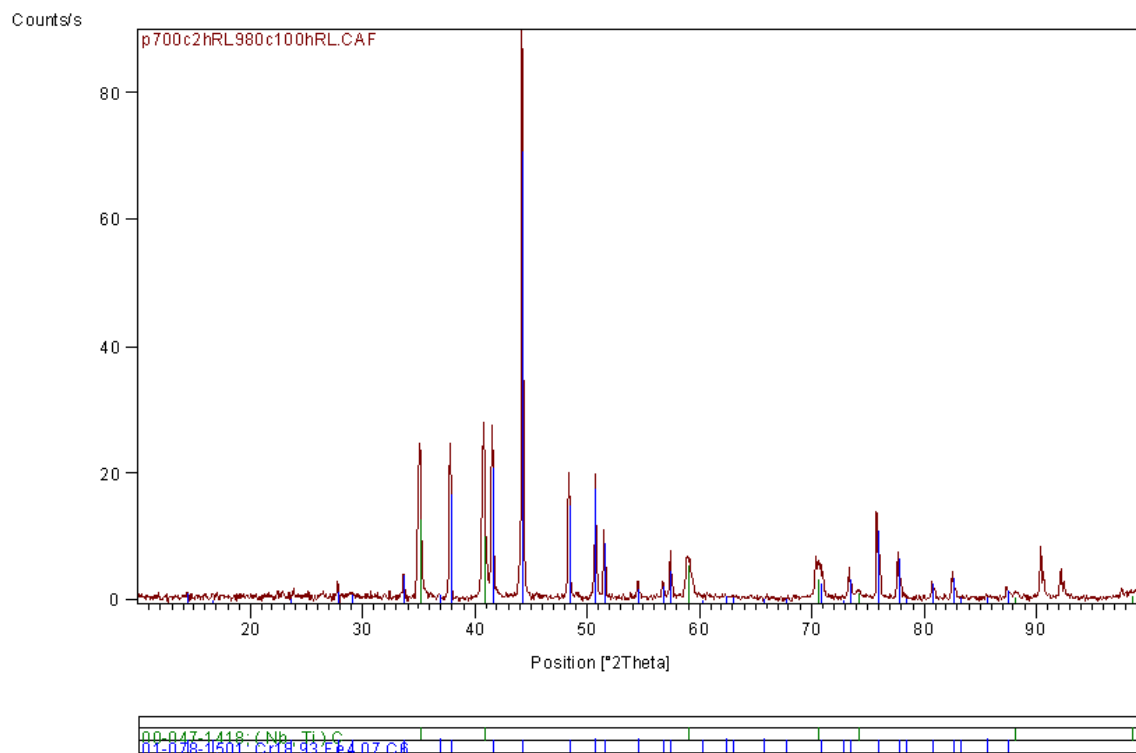
**Fig. A1.9** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 980°C/1000 h RL. Présence du  $Cr_{18.93}Fe_{4.07}C_6$  et du  $(Nb,Ti)C$ , traces de la phase  $CrNbN$ .



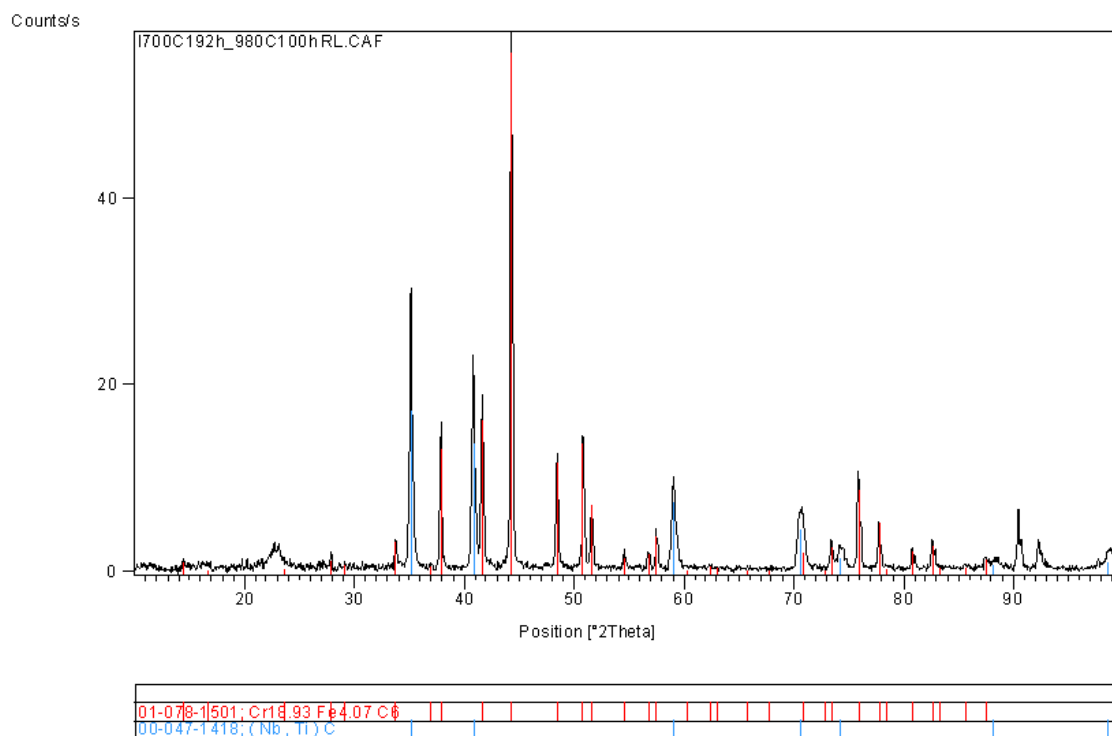
**Fig. A1.10** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 1040°C/1 h RL. Présence du  $Cr_{18.93}Fe_{4.07}C_6$  et du  $(Nb,Ti)C$ .



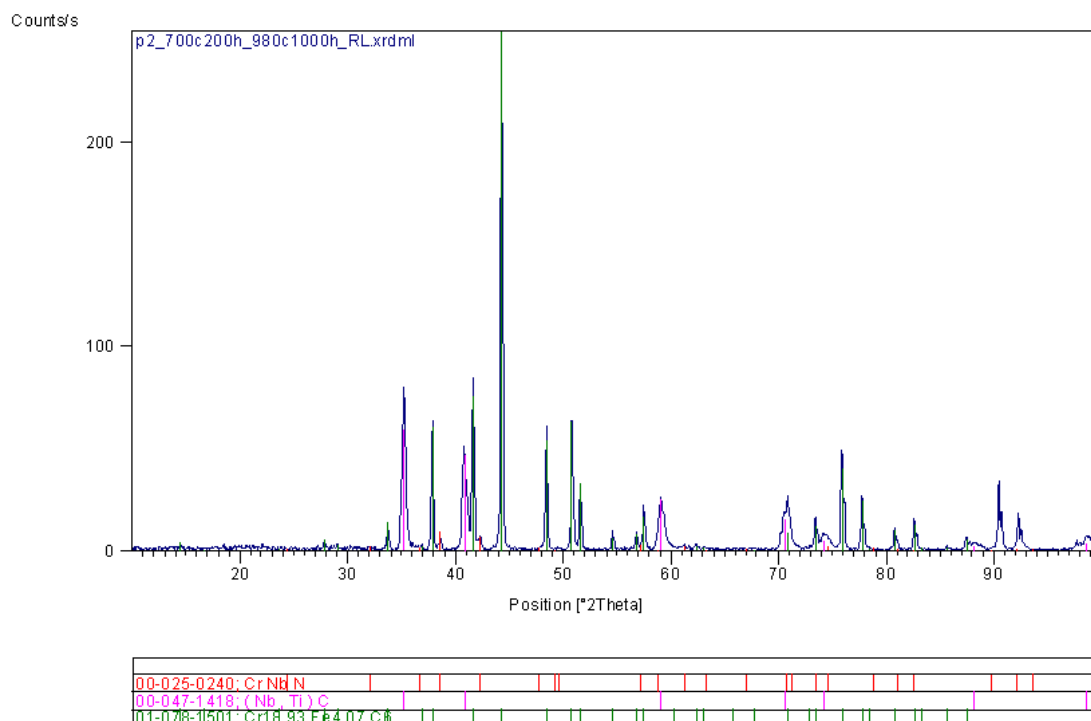
**Fig. A1.11** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 1040°C/9 h RL. Présence du  $\text{Cr}_{18,93}\text{Fe}_{4,07}\text{C}_6$  et du  $(\text{Nb},\text{Ti})\text{C}$ .



**Fig. A1.12** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 700°C/2 h+980°C/100 h RL. Présence du  $\text{Cr}_{18,93}\text{Fe}_{4,07}\text{C}_6$  et du  $(\text{Nb},\text{Ti})\text{C}$ .

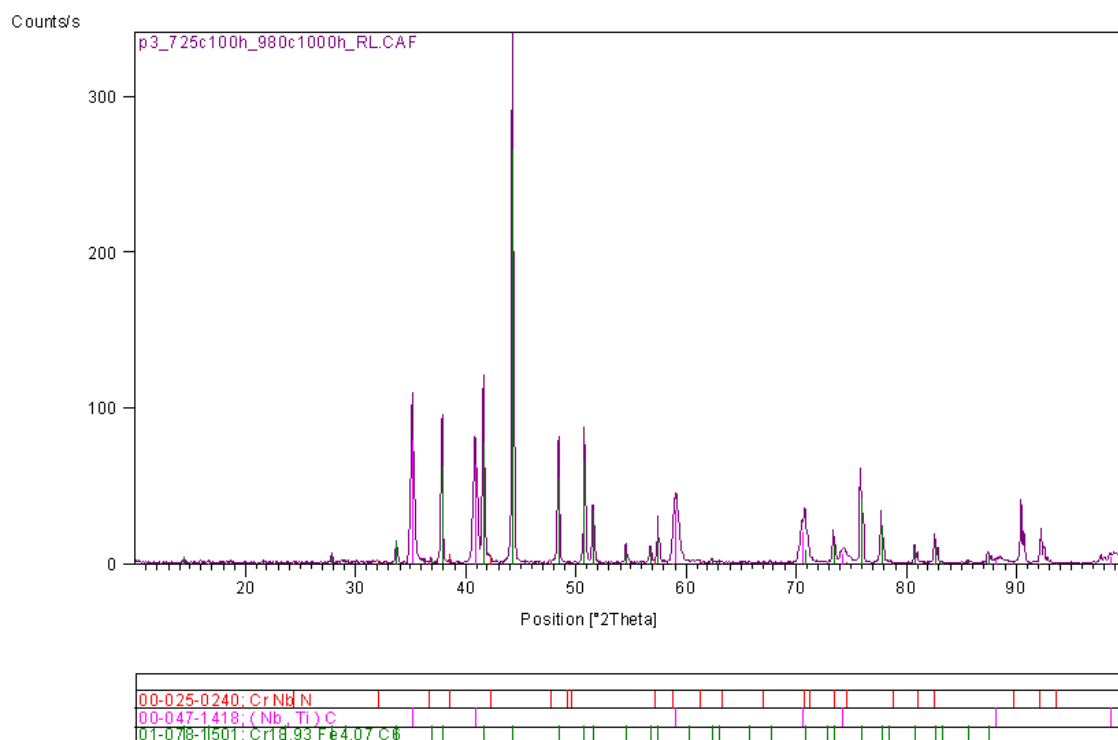


**Fig. A1.13** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 700°C/192 h+980°C/100 h RL. Présence du  $Cr_{18,93}Fe_{4,07}C_6$  et du  $(Nb,Ti)C$ .

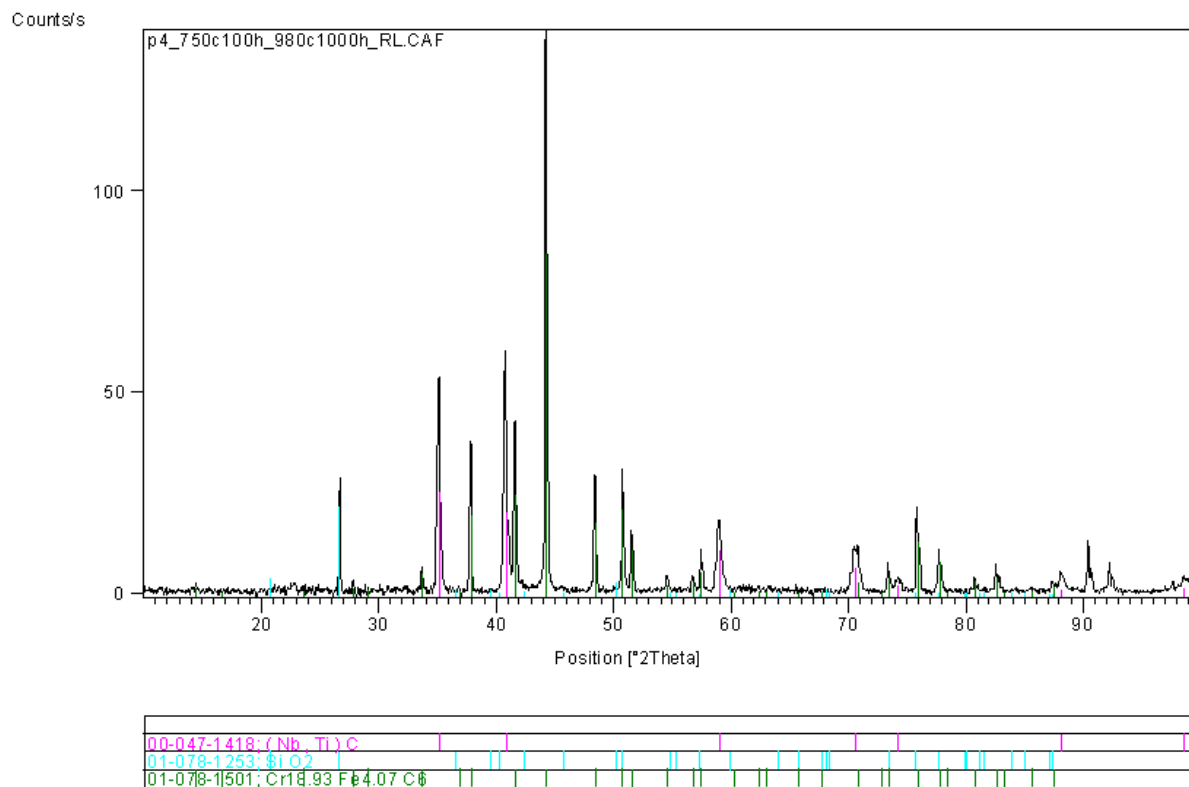


**Fig. A1.14** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 700°C/200 h+980°C/1000 h RL. Présence du  $Cr_{18,93}Fe_{4,07}C_6$  et du  $(Nb,Ti)C$ , traces de la phase  $CrNbN$ .





**Fig. A1.15** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 725°C/100 h+980°C/1000 h RL. Présence du  $Cr_{18.93}Fe_{4.07}C_6$  et du  $(Nb,Ti)C$ , traces de la phase  $CrNbN$ .

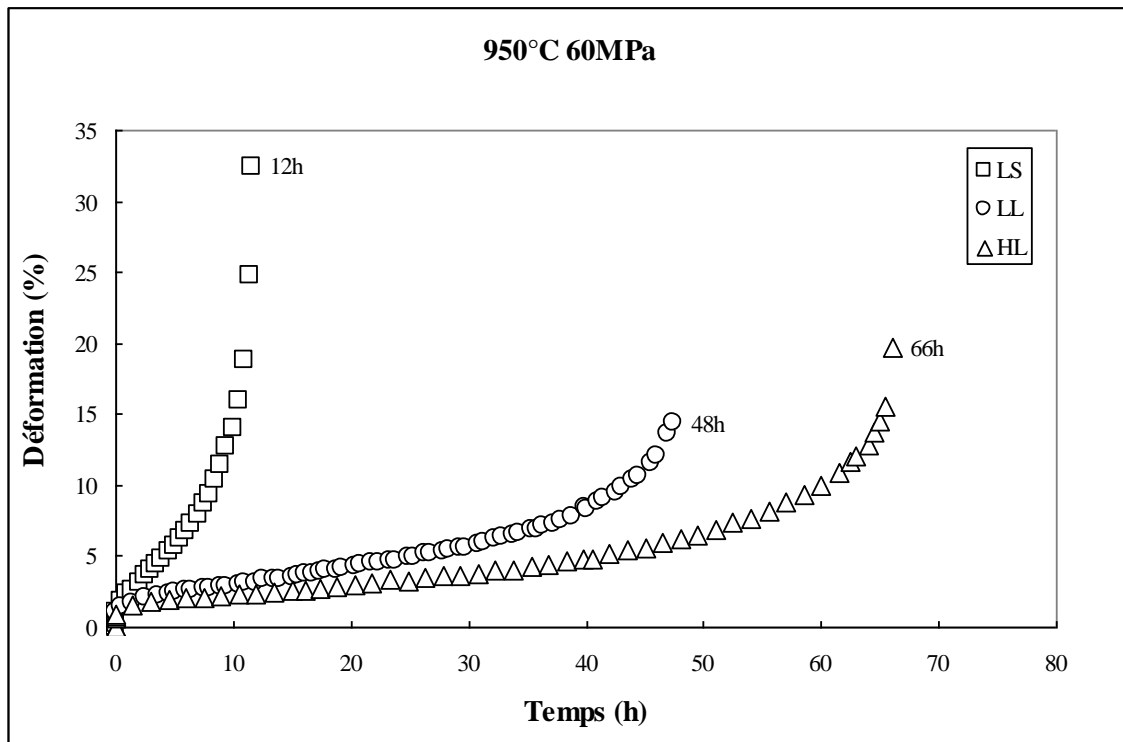


**Fig. A1.16** Diffraction des rayons X sur une poudre obtenue par dissolution électrolytique de la matrice. Alliage « C », 750°C/100 h+980°C/1000 h RL. Présence du  $Cr_{18.93}Fe_{4.07}C_6$  et du  $(Nb,Ti)C$ .

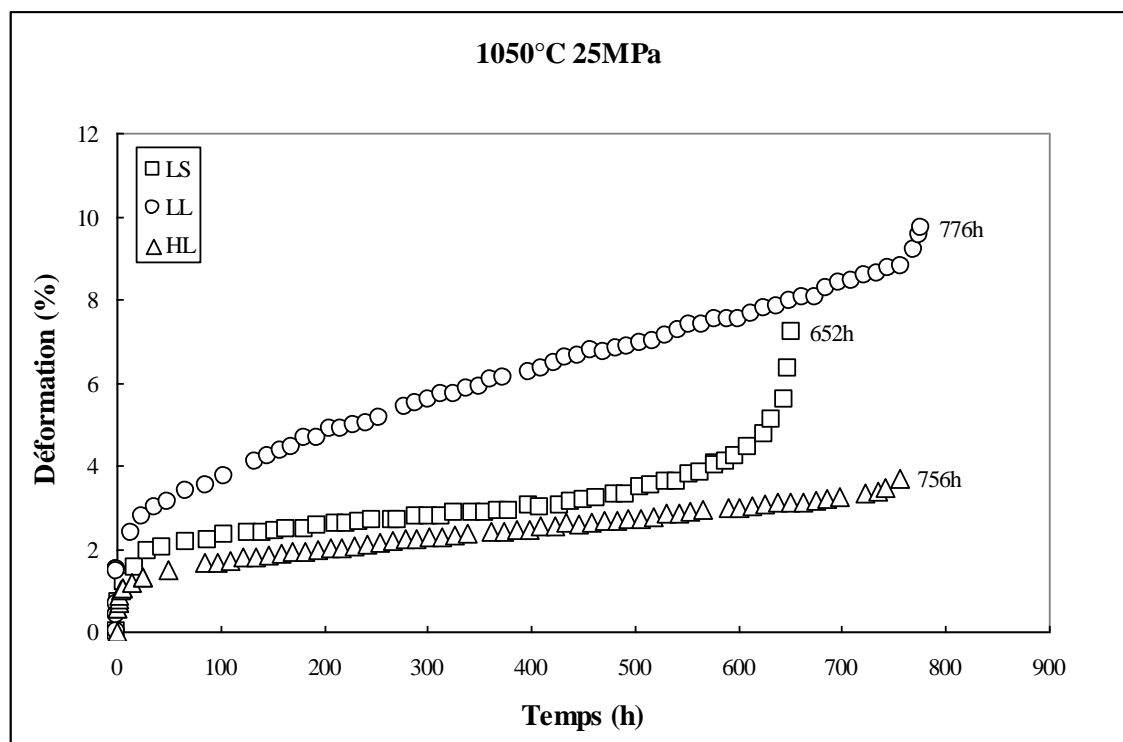
## Annexe 2 – Résultats des essais de fluage

	Température (°C)	Contrainte (MPa)	Vitesse de déformation (h <sup>-1</sup> )	Temps à rupture (h)	Elongation (%)	Réduction d'aire (%)
<b>LL</b>	950	60	0,1209	48	17,8	44,6
	950	45	0,01017	547	10,1	12,5
	1050	45	0,37404	13	25,9	45,4
	1050	40	0,14034	30	7,2	13,1
	1050	25	0,00666	776	9,7	8,2
	1100	30	0,0428	57	10,2	22,2
	1100	25	0,05051	84	8,3	6,5
	1100	17,5	0,00837	365	5,3	10,9
<b>LS</b>	950	60	0,89587	12	32,4	71,4
	950	45	0,00795	467	17,1	29,3
	1050	45	0,77294	8	24,2	37,7
	1050	40	0,25255	20,3	21,9	55,2
	1050	25	0,00224	652	7,2	7,6
	1100	30	0,10988	39	37,8	54,7
	1100	25	0,04469	117	12,7	26,3
	1100	17,5	0,01533	250	8,6	25,9
<b>HL</b>	950	60	0,07031	66	19,7	35,8
	950	45	0,00765	737	10,8	15,2
	1050	45	0,33067	10	20,4	58,1
	1050	40	0,04821	49	7,3	9,2
	1050	25	0,00249	756	3,7	3,6
	1100	30	0,0599	51	7,1	17,5
	1100	25	0,02047	161	7,5	13,6
	1100	17,5	0,00768	461	7,4	8,6

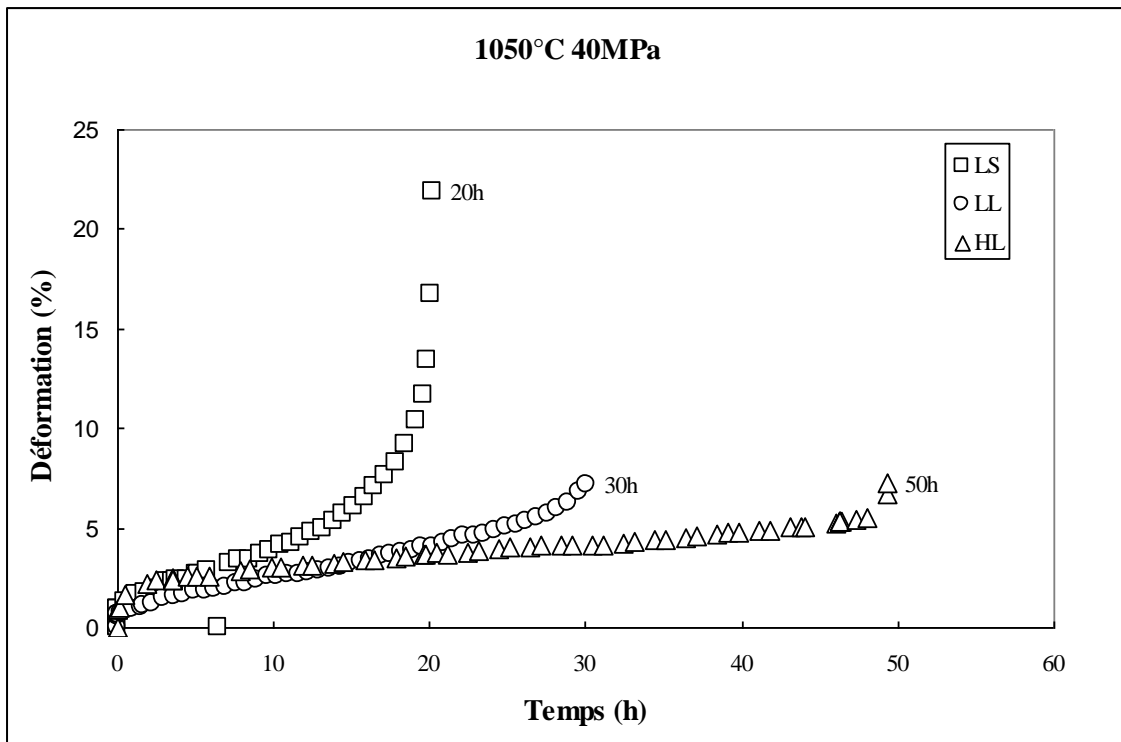
**Tableau A2.1** Ensemble de résultats de fluage sur les éprouvettes LS (700°C/2 h), LL (700°C/200 h) et HL (750°C/100 h).



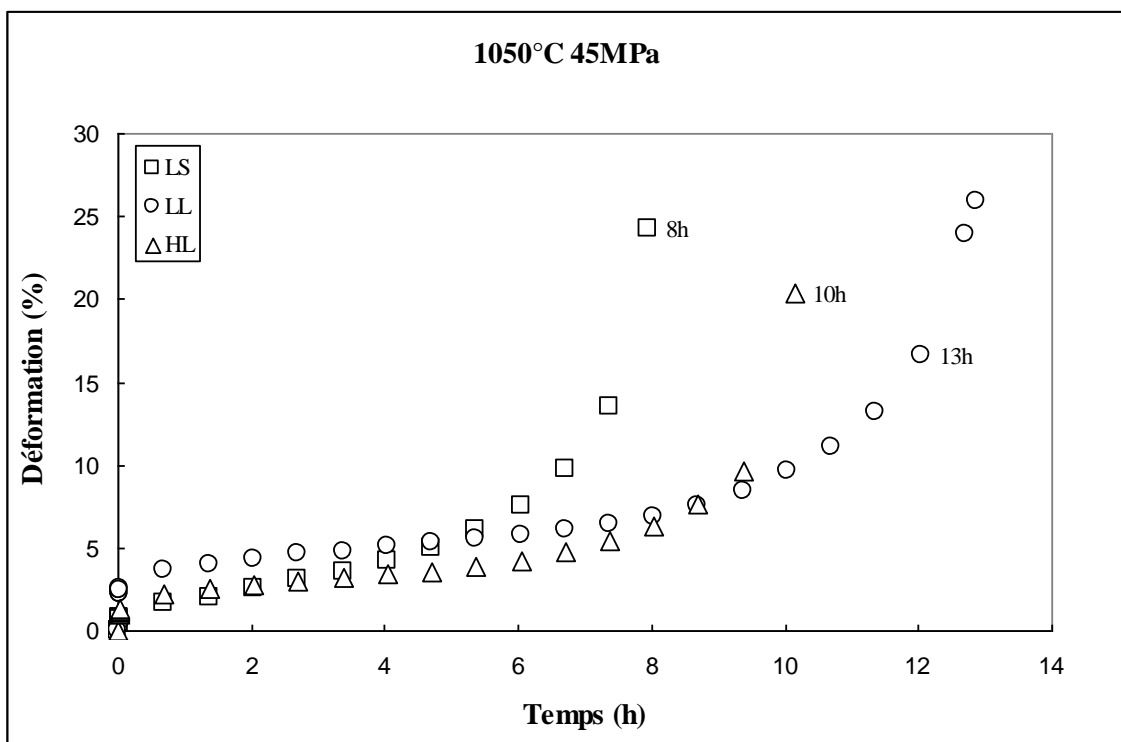
**Fig. A2.1** Déformation en fluage en fonction du temps. Essais de fluage effectués à 950°C sous 60MPa sur les éprouvettes LS (700°C/2 h), LL (700°C/200 h) et HL (750°C/100 h).



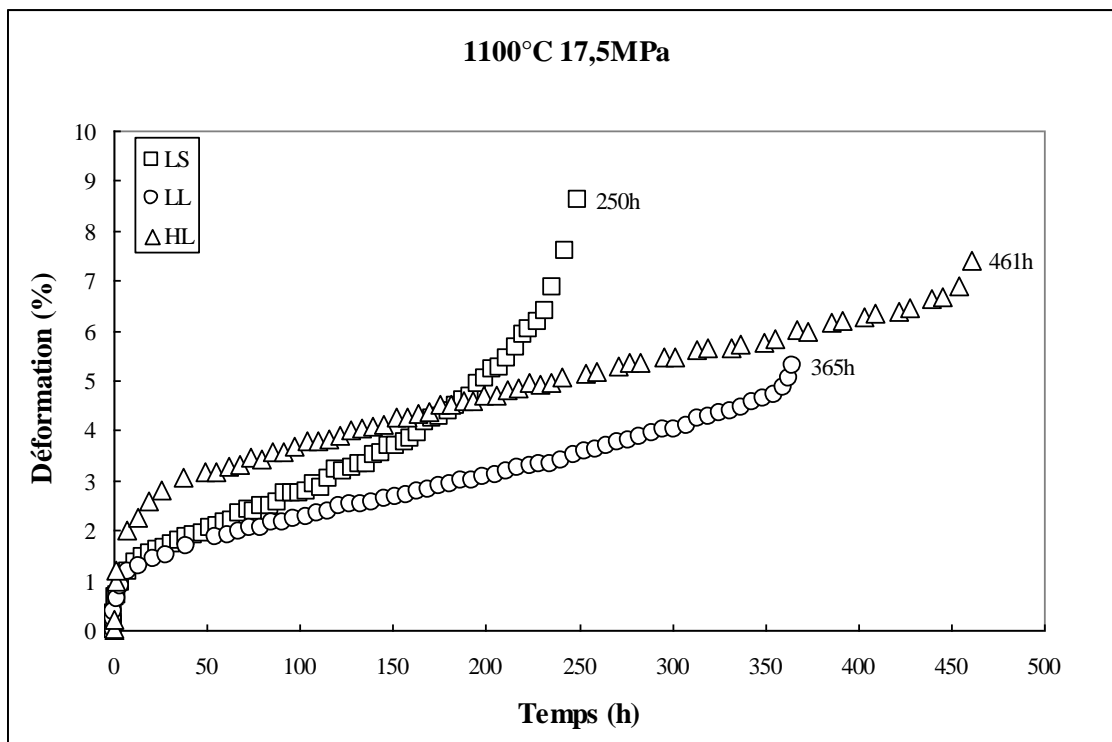
**Fig. A2.2** Déformation en fluage en fonction du temps. Essais de fluage effectués à 1050°C sous 25MPa sur les éprouvettes LS (700°C/2 h), LL (700°C/200 h) et HL (750°C/100 h).



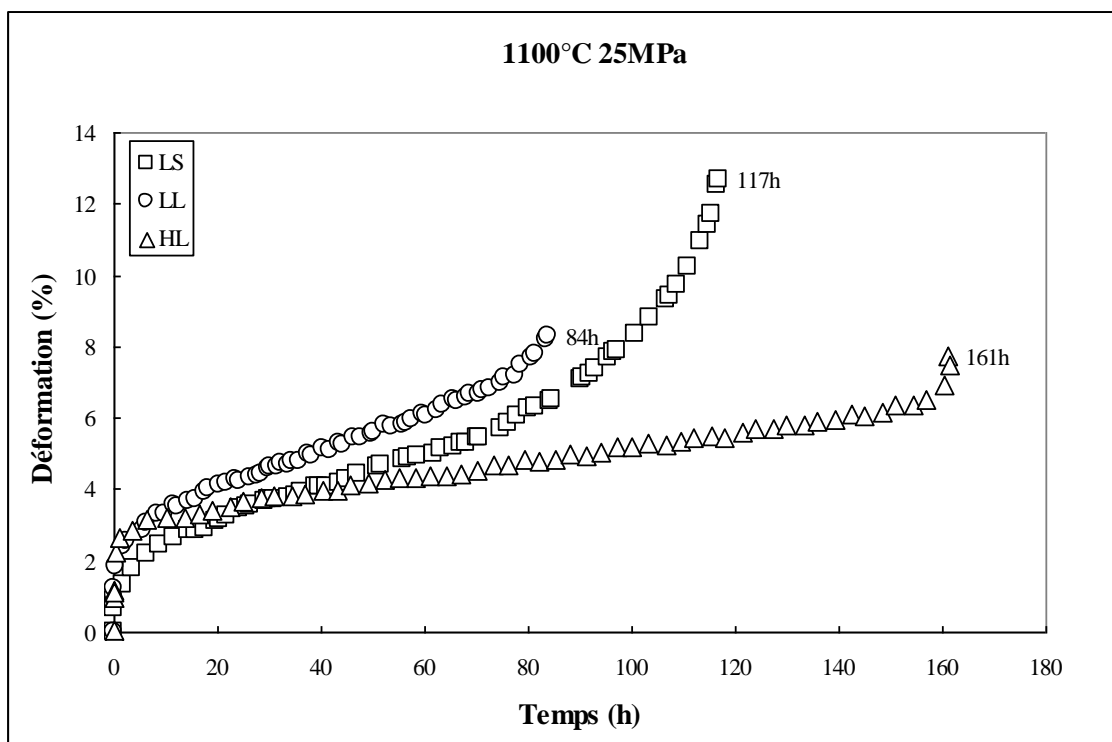
**Fig. A2.3** Déformation en fluage en fonction du temps. Essais de fluage effectués à 1050°C sous 40MPa sur les éprouvettes LS (700°C/2 h), LL (700°C/200 h) et HL (750°C/100 h).



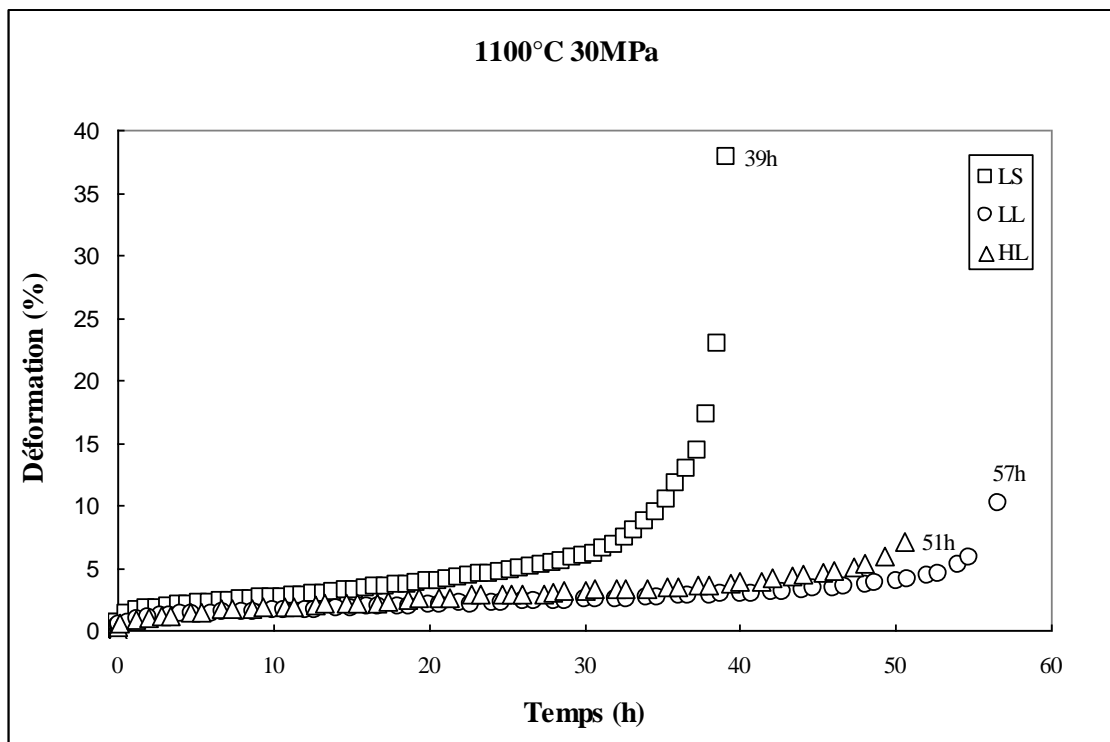
**Fig. A2.4** Déformation en fluage en fonction du temps. Essais de fluage effectués à 1050°C sous 45MPa sur les éprouvettes LS (700°C/2 h), LL (700°C/200 h) et HL (750°C/100 h).



**Fig. A2.5** Déformation en fluage en fonction du temps. Essais de fluage effectués à 1100°C sous 17.5 MPa sur les éprouvettes LS (700°C/2 h), LL (700°C/200 h) et HL (750°C/100 h).



**Fig. A2.6** Déformation en fluage en fonction du temps. Essais de fluage effectués à 1100°C sous 25MPa sur les éprouvettes LS (700°C/2 h), LL (700°C/200 h) et HL (750°C/100 h).

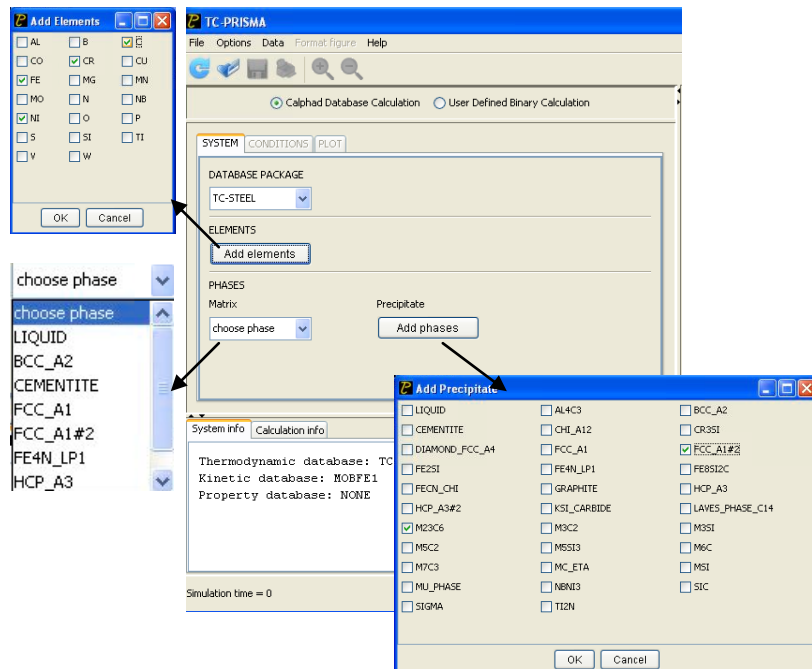


**Fig. A2.7** Déformation en fluage en fonction du temps. Essais de fluage effectués à 1100°C sous 30MPa sur les éprouvettes LS (700°C/2 h), LL (700°C/200 h) et HL (750°C/100 h).

### Annexe 3 Modélisation de la cinétique de précipitation à l'aide du logiciel PRISMA

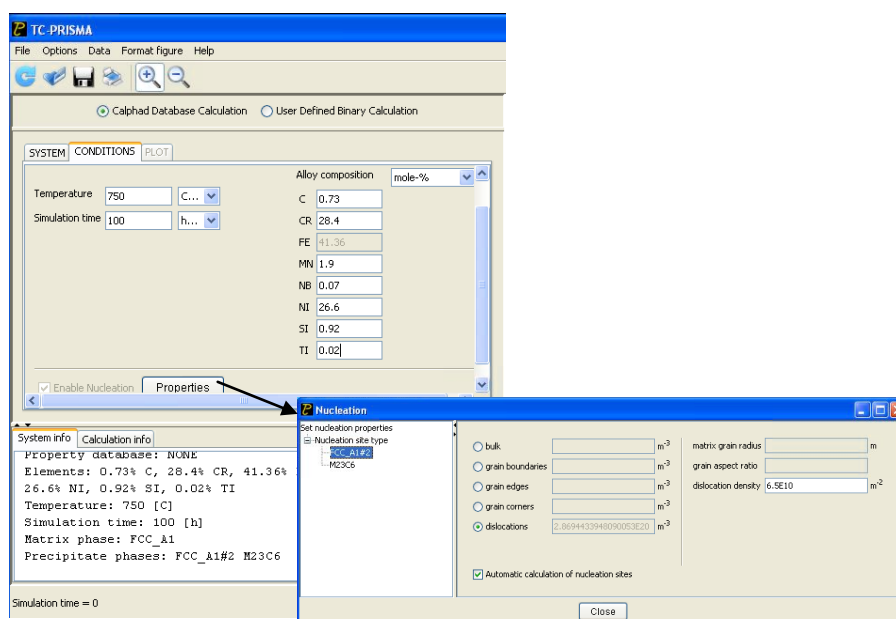
#### SYSTEM

Choisir la base de données, les éléments chimiques de l'alliage, la matrice et les précipités



#### CONDITIONS

Définir les conditions de simulation telles que la température, le temps de simulation et donner la composition chimique de l'alliage. Dans la fenêtre « Properties » choisir le mode de germination de chaque phase (homogène, hétérogène : dislocations, joints de grains etc.). Définir la densité de sites de germination hétérogène.

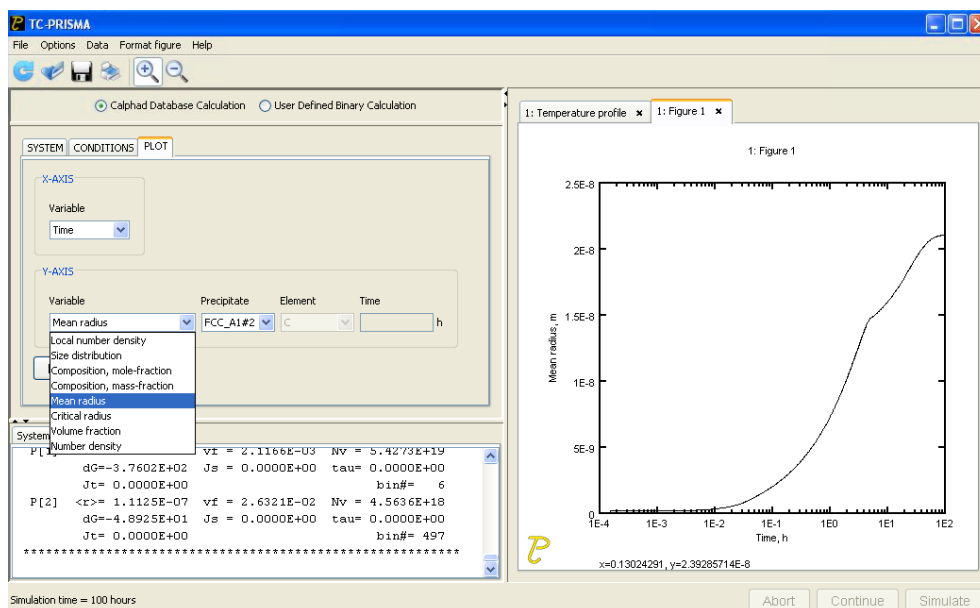


Dans la fenêtre « *Set parametres* » (*Data* → *Set parametres*) donner la valeur d'énergie d'interface pour toutes les phases considérées.

Avant de lancer une simulation, il est nécessaire de l'enregistrer : *File* → *Save workspace*

## PLOT

Tracer l'évolution du rayon moyen, du taux volumique etc. en fonction du temps. Le résultat de simulation apparaîtra dans la fenêtre blanche. Il est possible d'exporter les données vers un fichier Excel (*Format figure* → *Export data*).



Pour plus de précisions, rendez-vous sur le site de ThermoCalc :

<http://www.thermocalc.com/TC-PRISMA-Users-Guide-and-Examples-2.pdf>



